Elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride

WALTER TAMM

Elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

WALTER TAMM

AUS BASEL

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1909

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 28. Juni 1909.

Prof. Dr. A. Hagenbach,
Dekan.

Meiner lieben Schwester
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0017

Einleitung.

Untersuchungen von aromatischen Merkaptanen im Zusammenhang mit Studien im Gebiete der Schwefelfarbstoffe gaben W. Bernoulli[1]) die Veranlassung, die Reduktion der aromatischen Sulfochloride auf elektrochemischem Wege durchzuführen.

Es sind bereits eine grosse Zahl von organ. Körpern elektrochemisch reduziert worden, und diese Methode ist besonders bei den Nitrokörpern und den Carbonylderivaten mit ausgezeichnetem Erfolg angewendet worden. Die elektrochemische Reduktion bietet uns dem rein chemischen Verfahren gegenüber hauptsächlich zwei Vorteile: Einerseits gestattet sie uns in vielen Fällen einen tiefern Einblick in den Reaktionsmechanismus, weil es besonders durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials oft gelingt, Zwischenstufen der Reduktion festzuhalten. Denn während die Zahl der verschieden stark wirkenden chemischen Reduktionsmittel relativ klein ist, bietet sich uns durch Verwendung des elektrischen Stromes eine sozusagen unbeschränkte Zahl von Möglichkeiten, verschieden intensive Reduktion auszuüben, weil die Intensität der Reduktion durch die Höhe des Kathodenpotentials bedingt ist. Anderseits wird bei der elektrolytischen Reduktion vermieden, dass Metallsalze in die Reduktionsflüssigkeit gelangen. Dies ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil, weil die Entfernung der zur Reduktion auf rein chemischem Wege angewendeten Metalle bei empfindlichen Reduktionsprodukten unter Umständen grosse Schwierigkeiten bereitet.

[1]) Diss. Basel, 1908.

W. Bernoulli[1]) hat am p-Toluol-, Benzol- und o-Nitro-p-Toluolsulfochlorid die Bedingungen der elektrolytischen Reduktion eingehend studiert und Verfahren zur Gewinnung der entsprechenden Merkaptane resp. Disulfide ausgearbeitet.

Die vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke unternommen, die Untersuchungen von W. Bernoulli zu ergänzen, hauptsächlich aber um die an den drei oben angeführten Sulfochloriden studierten Reduktionsmethoden auf ihre allgemeine Brauchbarkeit bei andern Sulfochloriden zu prüfen.

[1]) Diss. Basel 1908.

Theoretischer Teil.

Es ist schon lange bekannt, dass Sulfochloride mit Hülfe von energisch wirkenden Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, Zink und Salzsäure, in die entsprechenden Merkaptane übergeführt werden können[1]) Diese Reaktion, welche sich durch die allgemeine Gleichung

$$R.SO_2Cl + 6H = R.SH + 2H_2O + HCl$$

wiedergeben lässt, hat sich bei näherem Studium als ziemlich komplizierter Vorgang erwiesen; die SO_2Cl-Gruppe geht nicht in einem einzigen Sprung in die SH-Gruppe über, sondern die Reduktion durchläuft mit grosser Wahrscheinlichkeit mehrere Zwischenstufen, von welchen eine einzige mit Sicherheit festgestellt ist. Schon im Jahre 1889 hat z. B. Krafft[2]) beobachtet, dass bei der Reduktion von β-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7SO_2Cl$ mit Zink und Schwefelsäure sich zunächst ein pulverförmiges Zwischenprodukt ausscheidet, das aber durch Erhitzen der Flüssigkeit bis fast zum Sieden in β-Thionaphtol $C_{10}H_7SH$ übergeht. Besonders eingehend haben sich Otto[3]) und in neuester Zeit M. Ed. Bourgeois[4]) mit dieser Frage beschäftigt. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass bei der Reduktion eines aromatischen Sulfochlorids mit Säuren in der Kälte immer ausser Sulfinsäure $R.SO_2H$ und Merkaptan $R.SH$ eine meist kleine Quantität Disulfoxyd

[1]) Siehe z. B. M. Ed. Bourgeois, Recueil trav. chim. 18, 426, (1899).
[2]) Ber. 22, 824.
[3]) Ann. 145, 12 und 317; J. pr. Ch. [2] 47, 96; Ber. 10, 2181.
[4]) Loc cit.

$R.SO_2.S.R$ und verhältnismässig viel Disulfid $R.S—S-R$ gebildet wird; in einem weiter vorgerückten Stadium findet man nur noch Disulfid und Merkaptan, und schliesslich verschwindet auch das Disulfid vollständig aus der Reduktionsflüssigkeit.

Von diesen Zwischen- oder Nebenprodukten ist man sich nur über die Bildung der Sulfinsäure vollständig im klaren: Sie entsteht aus dem Sulfochlorid durch nascierenden Wasserstoff nach der Gleichung

$$R.SO_2Cl + H_2 = R.SO_2H + HCl$$

und es gelingt auch mit ganz bestimmten Reduktionsverfahren (am besten mit Zinkstaub unter Wasser) diese Zwischenstufe festzuhalten.

Für die Bildung des Disulfids und des Disulfoxyds sind zwei Erklärungen möglich:

1. Ihr Auftreten kann auf sekundäre rein chemische Reaktionen zurückgeführt werden, welche von Otto[1]) in seinen Untersuchungen über Sulfinsäuren beobachtet worden sind.

a) Die in Wasser gelösten oder suspendierten Sulfinsäuren zersetzen sich schon in der Kälte besonders bei Gegenwart von Salzsäure in Sulfosäure und Disulfoxyd im Sinne der Gleichung

$$3\ R.SO_2H = R.SO_3H + R.SO_2.S.R + H_2O$$

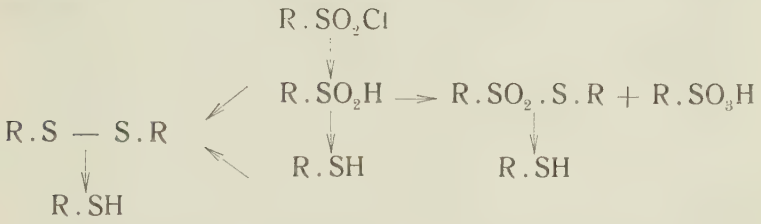
b) Die Sulfinsäuren reagieren mit den Merkaptanen unter Disulfidbildung:

$$R.SO_2H + 3\ R.SH = 2\ R.S — S.R + 2\ H_2O$$

Disulfid und Disulfoxyd sind zwar schwerer reduzierbar als Sulfinsäure; beide gehen aber doch mit starken Reduktionsmitteln quantitativ in Merkaptan über. Als besonders vorteilhaft hat sich Zink plus Salzsäure in der Wärme erwiesen.

[1]) Loc. cit. und Ber. 9, 1588.

Auf Grund dieser Tatsachen ergibt sich das Reduktionsschema



2. Disulfoxyd und Disulfid können ferner nach M. Ed. Bourgeois[1]) als Zwischenglieder der Reduktion der Sulfinsäure zum Merkaptan betrachtet werden, sodass sich also der ganze Reduktionsvorgang auf folgende Weise abspielen würde:

Obwohl Bourgeois nicht endgültig zu entscheiden wagt, welche von den beiden möglichen Entstehungsarten des Disulfids und Disulfoxyds dem tatsächlichen Vorgange entspricht, so gibt er doch der letzteren den Vorzug. Er begründet seine Ansicht mit der von ihm festgestellten Tatsache, dass die Bildung des Disulfids aus Sulfinsäure und Thiophenol zwar auch in der Kälte vor sich geht, aber mit solcher Langsamkeit, dass es ihm kaum möglich scheint, die Entstehung der verhältnismässig grossen Menge Disulfid, welche bei der Reduktion der Sulfinsäure bei Temperaturen unter 20° C konstatiert wird, diesem Vorgange zuzuschreiben.

Von allen Zwischenprodukten ist die Sulfinsäure am leichtesten reduzierbar; trotzdem ist ihre Bildung der kritische Punkt bei der Reduktion der Sulfochloride, weil sie sich, wie schon erwähnt, in der Wärme schnell in Disulfoxyd und Sulfosäure zersetzt, besonders bei Gegenwart von Salzsäure. Da die Sulfosäure nicht reduziert werden kann, so

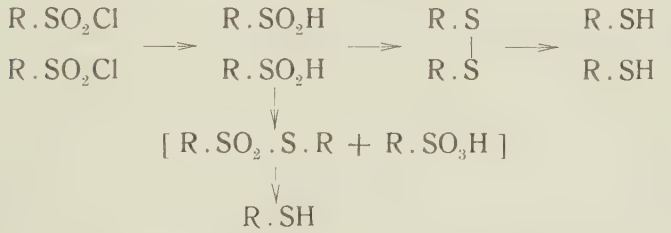
[1]) Loc. cit.

stellt ihre Bildung einen äquivalenten Verlust an Merkaptan dar. Bourgeois stellt darum als Regel auf, solange in der Kälte zu arbeiten, als freie Sulfinsäure in der Reduktionsflüssigkeit vorhanden ist, oder aber, falls Erwärmen notwendig ist, die erste Periode der Reduktion unter Ausschluss von Säure sich abspielen zu lassen. In letzterem Fall wird das Sulfochlorid vorteilhaft nicht in freie Sulfinsäure, sondern in das beständigere Zinksalz übergeführt, welches dann in der Kälte mit Zink und Salzsäure weiter behandelt wird. Erst am Schlusse wird erhitzt, um die Reduktion des Disulfids zu vervollständigen.

Es scheint nun von vornherein wahrscheinlich, durch Anwendung des elektrischen Stromes den Reduktionsverlauf aufklären zu können. Es gilt in erster Linie, alle schädlichen (rein chemischen) Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure und bei Innehaltung niederer Temperaturen ist es auch W. Bernoulli in der Tat gelungen, p-Toluolsulfochlorid bis zum Merkaptan zu reduzieren, ohne dass sich in der Reduktionsflüssigkeit Disulfid und Disulfoxyd nachweisen liessen. Die einzigen Reduktionsprodukte waren p-Toluolsulfinsäure und p-Tolylmerkaptan. Hieraus darf der Schluss gezogen werden, dass nur diese beiden Körper Zwischenstufen des Reduktionsvorganges sind. Wenn Disulfid und Disulfoxyd auf irgend eine Weise während der Reduktion entstanden wären, so müssten sie sich mindestens so lange vorfinden, als Sulfinsäure vorhanden ist, weil diese der Reduktion leichter zugänglich ist.

Dieses Ergebnis steht nun insofern im Widerspruch mit meinen eigenen Erfahrungen, als ich bei allen unter analogen Verhältnissen durchgeführten Reduktionen ausnahmslos immer Disulfid vorfand, manchmal zwar nur in sehr geringer Menge. Am auffallendsten zeigte sich dies beim β-Naphtalinsulfochlorid. Wird dieses Sulfochlorid unter bestimmten im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen reduziert, so findet sich bei nicht zu grossem Stromüberschuss im Katholyten neben Sulfinsäure (ca. 50 %) nur Disul-

fid (ca. 45 % der theoretisch möglichen Menge); selbst mit der so empfindlichen Bleireaktion ist kein Merkaptan nachweisbar. Erst bei weiterem Durchleiten des elektrischen Stromes wird β-Thionaphtol in zunehmender Menge gebildet. Disulfoxyd konnte nie nachgewiesen werden. Diese grosse Menge Disulfid kann nicht aus primär gebildetem Merkaptan durch Oxydation an der ozonreichen Luft entstanden sein, weil in geschlossenem Apparat genau das gleiche Resultat erhalten wird. Man könnte sich darum folgendes Bild des Reduktionsverlaufes machen:



Will man nun nicht annehmen, β-Naphtyldisulfid verdanke seine Entstehung im Gegensatz zum β-Naphtyldisulfoxyd der direkten Reduktion der Sulfinsäure (was wenig wahrscheinlich ist), so liegt hier insofern ein Ausnahmefall vor, als β-Naphtalinsulfinsäure und β-Thionaphtol schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan unter Disulfidbildung miteinander reagieren.

Diese Beobachtung ist nicht neu. So erhielt schon B. Maikopar[1]) bei der Reduktion von β-Naphtalinsulfochlorid mit Zinn und Salzsäure infolge dieser Verhältnisse statt des Merkaptans das Disulfid (Sm = 136°) und sah dieses irrtümlicherweise für das Sulfhydrat an[2]).

Schwer zu erklären ist dann freilich die Tatsache, dass von einem gewissen Zeitpunkt an diese Reaktion sehr langsam verläuft; denn wie schon erwähnt tritt bei Fortsetzung der Elektrolyse Merkaptan in zunehmender Menge auf, obwohl bis zum Schlusse relativ viel Sulfinsäure zugegen ist.

[1]) Z. Ch. 1869, 710.

[2]) Vergl. O. Billeter Ber. 8. 463 und J. pr. Ch. [2], 47, 96.

W. Bernoulli ist durch seine speziell am p-Toluolsulfochlorid durchgeführten Untersuchungen im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Da die aromatischen Sulfochloride in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind, so ist für ihre elektrolytische Reduktion der Zusatz eines organischen Lösungsmittels zwar nicht absolut notwendig, aber doch von grossem Vorteil. Alkohol hat sich als sehr brauchbar erwiesen; bei niederer Temperatur tritt keine Veresterung ein. Die Lösungen der Sulfochloride sind zur Leitung des elektrischen Stromes nicht befähigt, es muss darum ein Elektrolyt zugesetzt werden. Alkalien sind von vornherein ausgeschlossen, weil die Sulfochloride durch sie rasch zersetzt werden. Von den Säuren hat sich Salzsäure, die bei der chemischen Reduktion die besten Dienste leistet, als völlig ungeeignet erwiesen: Selbst bei tiefer Temperatur wird bei der Reduktion in alkoholischer Salzsäure nur eine minimale Menge Merkaptan gebildet, fast die gesamte primär gebildete Sulfinsäure geht in Disulfoxyd über und zudem wird Sulfinsäureester in nachweisbarer Menge gebildet. Nur unter Zuhilfenahme von sehr intensiv wirkenden Wasserstoffüberträgern, wie Titanochlorid, kann die Reduktion so energisch gestaltet werden, dass die schädlichen Nebenreaktionen in den Hintergrund gedrängt werden. Den Hauptvorteil des elektrolytischen Verfahrens büsst man aber dabei ein, weil nun wieder fremde Metallsalze in der Reduktionsflüssigkeit vorhanden sind, wenn auch in viel geringerer Menge als bei der chemischen Reduktion. Durch einen besonderen Versuch ist festgestellt worden, dass p-Toluolsulfinsäure durch verdünnte Schwefelsäure bei 75° C fast nicht verändert wird; wird die Reduktion in alkoholischer Schwefelsäure vorgenommen, so wird nicht eine Spur Disulfoxyd gebildet.

Die Reduktionswirkung wird ferner befördert durch

a) Hohe Stromstärke; die Stromstärke darf nur solange gesteigert werden, als keine merkliche Temperaturerhöhung eintritt.

b) Grosse Konzentration der zu reduzierenden Substanz, um nutzlose Wasserstoffentwicklung nach Möglichkeit zu vermeiden.

c) Kleines Volumen des Katholyten, d. h. es muss die Stromkonzentration möglichst gross sein. Nach Tafel[1]) versteht man darunter

$$\text{Stromkonzentration} = \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen des Elektrolyten}}$$

wobei gewöhnlich die Stromstärke in Amp., das Volumen in Litern angegeben wird.

d) Bleikathoden, um möglichst hohe Überspannung zu haben. Zur Entfernung fremder Metalle, welche die Überspannung herabsetzen, wird die Kathode nach Tafels Methode „präpariert".[2])

e) Hohe Stromdichte, solange dadurch nicht Nebenreaktionen begünstigt werden; sie wird am besten dadurch erreicht, dass man eine kolbenförmige Kathode anwendet, welche zugleich als energisch wirkender Rührer dient.

Unter Beobachtung dieser Bedingungen gelang die Reduktion von p-Toluolsulfochlorid in 3n-alkoholischer Schwefelsäure bei einer Stromkonzentration von 16 Amp. pro Liter, bei einer Stromdichte von 14,2 Amp. pro 100 cm^2 Kathodenoberfläche und einem Drittel Stromüberschuss mit einer Ausbeute von 74% p-Tolyldisulfid.

Eine Reihe von organischen Körpern ist ohne ein besonderes organisches Lösungsmittel mit gutem Erfolg elektrolysiert worden. Wie schon erwähnt, ist auch für die Reduktion der Sulfochloride ein Lösungsmittel nicht unumgänglich notwendig. Durch einen sehr schnell rotierenden Rührer wird das flüssige Sulfochlorid in Form feinster Tröpfchen in verdünnter Schwefelsäure suspendiert. Dieses äusserst einfache Reduktionsverfahren eignet sich aber nur für Sulfochloride, welche bei Zimmertemperatur flüssig sind, weil die meisten Merkaptane bei höherer Temperatur sich rasch verflüchtigen. Obwohl bei dieser Methode fast keine Ge-

[1]) Ber. 33. 2209.
[2]) Ber. 33. 1215; Z. phys. Ch. 50, 717.

legenheit für Nebenreaktionen vorhanden ist, bleiben die Ausbeuten an Merkaptan doch hinter den Erwartungen zurück. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass bei dieser Versuchsanordnung keine so grosse Stromdichte und Stromkonzentration erreicht werden kann wie beim Arbeiten in alkoholischer Lösung.

Eine Reihe von messenden Versuchen lieferte in der Hauptsache folgende Ergebnisse:

1. Energisches Rühren bewirkt bessere Stromausnützung.

2. Erhöhung der Temperatur vermindert die Stromausbeute. Der Einfluss der Temperaturerhöhung an und für sich begünstigt zwar die Reduktion; bei Gegenwart von Alkohol überwiegt aber die schädliche Reaktion der Esterbildung (Sulfin- und Sulfonsäureester).

3. Die Reduktion des Sulfochlorids zur Sulfinsäure lässt sich in weiten Grenzen der äussern Bedingungen von Stromdichte und Temperatur glatt durchführen.

4. Die Reduktion der Sulfinsäure vollzieht sich nicht mit der gleichen Leichtigkeit wie die des Sulfochlorids. Sie ist von der Stromkonzentration abhängig: Je verdünnter die Lösung und je geringer die Stromdichte, um so schlechter ist die Ausnutzung des Wasserstoffs.

5. Beide Reduktionen, die des Sulfochlorids zur Sulfinsäure und die der Sulfinsäure zum Merkaptan treten an Blei-, Nickel- und Platinkathoden ein. Am besten verläuft die Reduktion an Blei, weniger gut an Nickel und am schlechtesten an Platin, gemäss der Überspannung des Wasserstoffs am Kathodenmaterial.

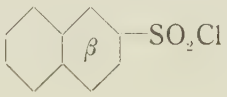
Gestützt auf diese Versuchsergebnisse trat ich an die elektrolytische Reduktion von 1) *β*-Naphtalinsulfochlorid, 2) *α*-Naphtalinsulfochlorid, 3) *m*-Benzoldisulfochlorid, 4) *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, 5) *p*-Anisolsulfochlorid und 6) *p*-Dimethylanilinsulfochlorid heran, und zwar ging mein Bestreben dahin, Reduktionsüberträger wenn immer möglich zu vermeiden.

Um die Reduktionsprodukte vor der anodischen Oxydation zu schützen, wurden Katholyt und Anolyt durch ein

Thondiaphragma voneinander getrennt. Die Versuchsanordnung war im Wesentlichen bei der Reduktion aller Sulfochloride die gleiche. Die Anode bestand aus einer Kühlschlange aus Bleirohr; eine kolbenförmige Bleikathode diente zugleich als Rührer. Die Anodenflüssigkeit war ausnahmslos 2 n wässerige Schwefelsäure und der Katholyt fast immer alkoholische Schwefelsäure. Nur in einem einzigen Fall musste wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Sulfochlorids der Alkohol durch ein indifferentes Lösungsmittel, durch Essigester, ersetzt werden.

Es hatte sich herausgestellt, dass die geringen Verunreinigungen der Bleikathode durch fremde Metalle, wie es beim Handelsblei der Fall ist, auf die elektrolytische Reduktion der Sulfochloride keinen erkennbaren Einfluss ausüben, dass also die Überspannung hier keine so grosse Rolle spielt, wie bei den ausgesprochen schwer reduzierbaren Körpern, z. B. den Ketonen. Eine „Präparierung" der Kathode nach Tafel war also überflüssig; ich konnte mich darauf beschränken, den Kolben mit Seesand gründlich zu reinigen.

β- Naphtalinsulfochlorid (Sm = 76°)



ist ein leicht zugänglicher Körper, und seine Reduktion auf rein chemischem Wege ist schon von verschiedenen Forschern eingehend studiert worden, in neuester Zeit besonders von M. Ed. Bourgeois [1]). Eine Löslichkeitsbestimmung in Alkohol gestattete mir, die Mengenverhältnisse der Bestandteile des Katholyten so zu wählen, dass der grösste Teil des fein gepulverten Sulfochlorids anfangs ungelöst blieb und erst im Verlauf der Elektrolyse nach und nach in Lösung ging. Ich erhielt so eine andauernd gesättigte Lösung, bei welcher

[1]) Loc. cit. Pg. 439.

die Ausnützung des kathodisch erzeugten Wasserstoffs am besten ist.

Bei allen unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Reduktionen traten immer β-Naphtalinsulfinsäure $C_{10}H_7SO_2H$, β-Naphtyldisulfid $(C_{10}H_7)_2 . S_2$ und β-Thionaphtol $C_{10}H_7SH$ in wechselnden Mengenverhältnissen auf. Die Reduktionsprodukte sind demnach mit den bei der rein chemischen Reduktion erhaltenen identisch. Die Reduktion des β-Naphtalinsulfochlorids verläuft nach dem Schema.

also in gleichem Sinne, wie diejenige des p-Toluol- und Benzolsulfochlorids. Ein einziger Unterschied besteht darin, dass beim p-Toluolsulfochlorid die Disulfidbildung vermieden werden konnte. Nie war auch nur eine Spur von β-Naphtyldisulfoxyd $C_{10}H_7 . SO_2 . S . C_{10}H_7$ und ebensowenig eine fassbare Menge von Sulfon- oder Sulfinsäureester vorhanden.

Durch Luftoxydation in ammoniakalischer Lösung wurde das β-Thionaphtol in das unlösliche β-Naphtyldisulfid übergeführt.

$$2\ C_{10}H_7SH + O = (C_{10}H_7)_2 . S_2 + H_2O$$

und konnte so auf einfache Weise von dem in Wasser leicht löslichen sulfinsauren Ammonium, das durch das Durchleiten von Luft keine Veränderung erfährt, getrennt werden.

Bei der Reduktion des p-Toluolsulfochlorids ist die nahezu quantitative Bestimmung der Sulfinsäure durch ihre Überführung in einen in verdünnten Säuren unlöslichen Körper möglich mit Hülfe von salpetriger Säure.

Die Sulfinsäuren besitzen, dank der grossen Beweglichkeit des ihnen eigentümlichen Wasserstoffatoms, grosse

Reaktionsfähigkeit, und ihr chemisches Verhalten erinnert in dieser Hinsicht an das der Aldehyde und der schwefeligen Säure. So vereinigt sich z. B. p-Toluolsulfinsäure infolge Wanderung ihres Wasserstoffatoms mit Formaldehyd unter Bildung von p-Tolylsulfoncarbinol $C_6H_4\ (CH_3)\ .\ SO_2\ .\ CH_2\ .\ OH$ [1]) und vermag analog der schwefeligen Säure sich mit Hydroxylamin umzusetzen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\ .\ CH_3\ .\ SO_2\ H + NH_2\ .\ OH = C_6H_4\ .\ CH_3\ .\ SO_2\ .\ NH_2 + H_2\ O$$
$$[OH\ .\ SO_2\ H + NH_2\ .\ OH = OH\ .\ SO_2\ NH_2 + H_2O]$$

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol- und p-Toluolsulfinsäure wurde zuerst von R. Otto untersucht; aber erst E. v. Meyer hat die Konstitution der dabei gewonnenen Produkte richtig erkannt. Das erste Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure ist Di-p-Tolylsulfonhydroxylamin:

$$2\ CH_3\ .\ C_6H_4\ .\ SO_2H + O\ .\ N\ .\ OH = (C_6H_4\ .\ CH_3\ .\ SO_2)_2\ .\ NOH + H_2O$$

ein weisser krystallisierbarer Körper. Er löst sich leicht in verdünnten Alkalien; obwohl er durch Säure unverändert wieder gefällt wird, ist er doch in der alkalischen Lösung nicht als Natriumsalz enthalten, vielmehr ist er in Sulfinsäure und salpetrige Säure gespalten:

$$(CH_3\ .\ C_6H_4\ .\ SO_2)_2\ N\ .\ OH + 3\ NaOH = 2\ CH_3\ .\ C_6H_4\ .\ SO_2\ Na + NaNO_2 + 2\ H_2O$$

Beim Ansäuern kondensieren sich die beiden Bestandteile zum Hydroxylaminderivat.

Durch weitere Einwirkung von HNO_2 auf Di-p-Tolylsulfonhydroxylamin oder durch Erhitzen seiner Eisessiglösung bilden sich schnell reichliche Mengen des in Alkalien unlöslichen Tritolylsulfonamid von der Formel

$$(C_6H_4\ .\ CH_3\ .\ SO_2)_3\ N$$

[1]) E. v. Meyer: J. pr. Ch. [2] 63.167.

Wie erwartet, zeigte die β-Naphtalinsulfinsäure ein ganz analoges Verhalten gegen salpetrige Säure und konnte darum aus der Reduktionsflüssigkeit nahezu quantitativ gefällt werden. Wurde (nach König's Methode[1]) die ammoniakalische Lösung der Sulfinsäure, wie sie sich in der Regel bei der Aufarbeitung des Katholyten ohne weiteres ergab, nach Zusatz eines geringen Überschusses der berechneten Menge Natriumnitrit langsam und unter Vermeidung von Erwärmung in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure gegossen, so entstand das β-Dinaphtylsulfonhydroxylamin als weisser flockiger Niederschlag:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 \\ C_{10}H_7 . SO_2 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O . \quad N . OH = \begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 \\ C_{10}H_7 . SO_2 \end{matrix} \Big\rangle N . OH + H_2O$$

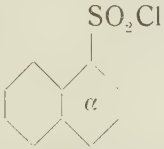
Die beste Ausbeute an β-Naphtyldisulfid betrug 82,5 %; sie wurde erreicht in 4 n alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden bei einer Stromdichte von 5,7 Amp. auf 100 cm^2 und dem doppelten der theoretisch erforderlichen Strommenge. Ausserdem war Sulfinsäure in einer Menge von 12 % vorhanden. Die Gesamtausbeute an Rohprodukten beläuft sich also auf 94,5 %, woraus ersehen werden kann, dass nur eine sehr geringe Menge Sulfochlorid resp. Sulfinsäure Nebenreaktionen anheimfällt.

Eine Reihe von vergleichenden Versuchen lehrte, dass durch Variation von Stromdichte, Stromkonzentration, Strommenge und Säurekonzentration des Katholyten die Ausbeuten an Sulfinsäure und Merkaptan wesentlich beeinflusst werden. Hervorzuheben ist, dass grosse Stromkonzentration die Reduktionswirkung begünstigt. Obwohl auch eine verhältismässig grosse Stromdichte vorteilhaft ist, ist ihrer Erhöhung doch dadurch eine Grenze gesetzt, dass von einem bestimmten Wert an freier Wasserstoff schon von Anfang an entwickelt und also der Strom nicht mehr ganz ausgenützt wird.

[1]) Ber. 11 616 und 1590.

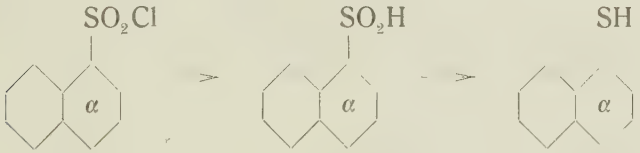
Um den Einfluss des Kathodenmaterials zu studieren, führte ich eine Reihe von Parallelversuchen aus an Blei-, Kupfer-, Zink-, Eisen-, Nickel-, Silber- und Platinelektroden. Wider Erwarten erwies sich dieser Einfluss als nur gering; immerhin konnten deutliche Unterschiede konstatiert werden. Die besten Resultate lieferten Blei und Kupfer und zwar beide gleich gute. Bei den andern Metallen war die Ausbeute an Disulfid kleiner, unter sich aber wenig verschieden. Am wenigsten geeignet sind Zink und Eisen, weil sich diese Metalle im sauren Elektrolyten in beträchtlicher Menge auflösen.

Die Darstellung des α-Naphtalinsulfochlorids (Sm = 68°)



aus dem sulfosauren Natriumsalz und Phosphorpentachlorid bietet keine Schwierigkeiten. Seine Eigenschaften und seine Reduktion zu Sulfinsäure und Merkaptan wurden von den gleichen Forschern studiert, die das β-Naphtalinsulfochlorid zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben.

Seine Reduktion auf elektrochemischem Wege gelingt leicht in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung, wobei als Reduktionsprodukte in erster Linie α-Thionaphtol und α-Naphtalinsulfinsäure gebildet werden:



Ausserdem findet sich immer etwas α-Naphtyldisulfid vor:

das man sich, wie früher erörtert, auf zwei Arten entstanden, denken kann. Die Bildung von Ester und Disulfoxyd kann gänzlich vermieden werden.

Durch Luftoxydation in ammoniakalischer Lösung wird das α-Thionaphtol in das unlösliche α-Naphtyldisulfid übergeführt:

$$2\ C_{10}H_7 . SH + O = C_{10}H_7 . S-S-C_{10}H_7 + H_2O;$$

das in Lösung befindliche Ammoniumsalz der Sulfinsäure erleidet dadurch keine Veränderung, und es kann also auf diese Weise eine quantitative Trennung erzielt werden.

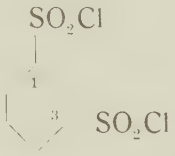
Als primäres Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf die α-Naphtalinsulfinsäure entsteht das α-Dinaphtylsulfonhydroxylamin:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 \\ C_{10}H_7 . SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H \\ + O . \\ H \end{matrix} \Big\} N . OH = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 \\ C_{10}H_7 . SO_2 \end{matrix}\right\rangle N . OH + H_2O$$

Es ist viel unbeständiger als die entsprechende β-Verbindung und geht leichter in einen alkaliunlöslichen Körper über.

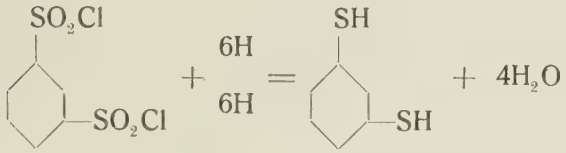
Ich erhielt in 6-fachnormalalkoholischer Schwefelsäure bei einer Stromdichte von ca. 6 Amp. auf 100 cm², einer Stromkonzentration von 55 Amp. pro Liter und dem 1,6-fachen der berechneten Strommenge eine Ausbeute von 81,3 % α-Naphtyldisulfid und 13,6 % α-Dinaphtylsulfonhydroxylamin. Durch grössern Stromüberschuss wird dieses Resultat nicht beeinflusst. Beim Vergleich mit dem β-Naphtalinsulfochlorid ergibt sich, dass bei beiden Naphtalinsulfochloriden die maximale Ausbeute an Disulfid genau die gleiche ist; sie wird beim β-Chlorid aber erst durch grössern Stromaufwand erreicht.

m-Benzoldisulfochlorid



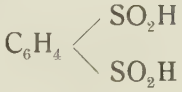
bildet sich leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das getrocknete Natriumsalz der m-Benzoldisulfosäure und wird aus ätherischer Lösung in grossen, farblosen, monoklinen Prismen erhalten (Sm = 63°) [1])

Durch Reduktion mit Zinn (oder Zink) und Salzsäure wird aus dem m-Benzoldisulfochlorid nach der Gleichung



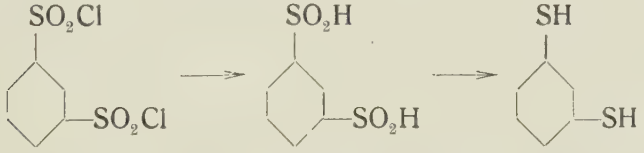
das Phenylen-m-dimerkaptan (Thioresorcin) gebildet[2]).

Wird das Sulfochlorid unter Wasser mit Zinkstaub behandelt, so tritt das Zink direkt an die Stelle des Chlors und es entsteht das Zinksalz der m-Benzoldisulfinsäure, aus welchem die freie Säure



leicht gewonnen werden kann[3]).

Wird das m-Benzoldisulfochlorid in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung der kathodischen Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, so geht es analog den andern Sulfochloriden zunächst in m-Benzoldisulfinsäure über, welche ihrerseits dann teilweise zum Thioresorcin weiter reduziert wird. Die elektrolytische Reduktion verläuft also auf folgende Weise:

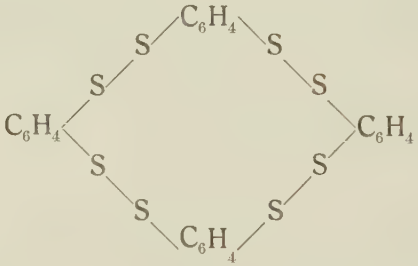


[1]) Dr. O. Pazschke, J. pr. Ch. [2] 2, 418; Körner, Monselise, Ber. 9, 583, Ber. 8, 1477 und Ber. 19, 2424; Heinzelmann, Ann. 188, 159; M. Ed. Bourgeois, Recueil trav. chim. 18, 445.

[2]) J. pr. Ch. [2], 2, 418; Ber. 9, 583; Recueil trav. chim. 18, 444.

[3]) Pauly, Ber. 9, 1595.

Um ein bequem wägbares Produkt zu erhalten, unterwarf ich die ammoniakalisch gemachte Reduktionsflüssigkeit der Luftoxydation. Das Thioresorcin geht dabei analog dem von O. Beyer[1]) beschriebenen o-Dithiobenzol in ein Polysulfid resp. Polydisulfid über. Es ist ein amorpher Körper, der in allen üblichen Lösungsmitteln, ausser in Benzol, unlöslich ist. Es kann nicht krystallisiert werden; aus der benzolischen Lösung scheidet es sich wieder amorph aus. Wahrscheinlich liegt ein hochmolekularer Körper vor, dessen Konstitution sich vielleicht durch eine Formel folgender Art ausdrücken lässt:

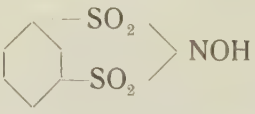


Eine nahezu quantitative Bestimmung der m-Benzoldisulfinsäure ist durch die Tatsache ermöglicht, dass auch sie mit salpetriger Säure einen in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslichen Körper zu bilden vermag, der nach Analyse und Eigenschaften als das m-Phenylendisulfonhydroxylamin von der Formel

$$C_6H_4\ (SO_2)_2\ N.OH$$

anzusprechen ist.

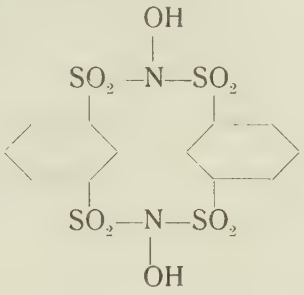
Dass diesem Körper die von vornherein sehr unwahrscheinliche Konstitutionsformel



nach welcher eine Ringbildung bei meta-Stellung der SO_2-Gruppen vorhanden wäre, nicht zukommt, wurde durch

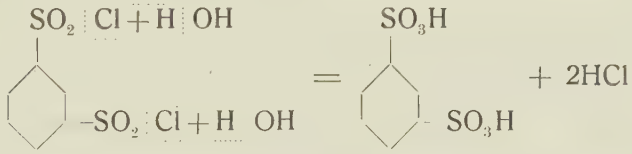
[1]) Diss. Basel, 1908.

eine Molekulargewichtsbestimmung bewiesen. Sie ergab, dass ein bimolekularer Körper vorliegt, den man sich folgendermassen konstituiert denken kann:



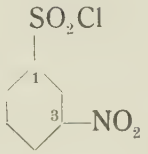
Die elektrolytische Reduktion lieferte beim m-Benzoldisulfochlorid kein so günstiges Resultat wie bei den beiden Naphtalinsulfochloriden. Die höchste erhaltene Ausbeute an Merkaptan betrug 25,7 % neben 50 % Sulfinsäure.

Da weder Disulfoxyd noch Ester gebildet wird, so kann die relativ geringe Gesamtausbeute an Reduktionsprodukten nur durch die leichte Zersetzlichkeit des Sulfochlorids erklärt werden, das ziemlich leicht unter Salzsäureabspaltung in m-Benzoldisulfosäure übergeht:



Es ist möglich, dass durch Anwendung von absolutem Alkohol an Stelle des 95 %igen auch diese Nebenreaktion zurückgedrängt werden kann.

m-Nitrobenzolsulfochlorid



kann entweder aus dem Natriumsalz der m-Nitrobenzol-

sulfosäure mit Phosphorpentachlorid[1]) oder aus Nitrobenzol und Chlorsulfonsäure $Cl.SO_2.OH$[2]) dargestellt werden und krystallisiert aus Äther in grossen glänzenden Prismen (Sm 62°—63°). Da das m-Nitrobenzolsulfochlorid zwei leicht reduzierbare Gruppen besitzt und es überdies in unserer Macht steht, durch Wahl des Reduktionsmittels entweder nur die SO_2Cl-Gruppe oder aber beide Gruppen der Reduktion zu unterwerfen, so ist die Zahl der möglichen und auch wirklich dargestellten Reduktionsprodukte eine grosse.

So hat Limpricht m-Nitrobenzolsulfinsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_2H \\ NO_2 \end{cases}$$

durch Reduktion des Nitrobenzolsulfochlorids mit neutralem Natriumsulfit[3]) und auch mit Phenylhydrazin und Natriumhydroxyd[4]) dargestellt.

Durch mehrstündiges Erwärmen des Sulfochlorids mit der berechneten Menge Jodwasserstoff hat Ekbom[5]) m-Nitrobenzoldisulfoxyd (Sm = 124°)[6])

$$NO_2.C_6H_4.SO_2.S—C_6H_4.NO_2$$

erhalten; mit einem Überschuss von Jodwasserstoff wird dieses Disulfoxyd zum m-Dinitrophenyldisulfid weiter reduziert:

$$(C_6H_4.NO_2)_2.S_2$$

m-Aminobenzolsulfinsäure $NH_2.C_6H_4.SO_2H$ ist von Limpricht[7]) aus aminothiosulfonsaurem Natrium

---

[1]) Glutz, Schrank, J. pr. Ch. [2] 2, 223

[2]) H. Siebenbürger; Diss., Basel, 1908, Pg. 8

[3]) Ber. 25, 75 und 3477; Ann. 278, 247

[4]) Ber. 18, 897

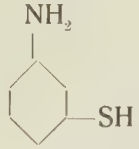
[5]) Ber. 24, 337

[6]) Im Handbuch von Beilstein ist diese Verbindung unter dem Namen m-Dinitrodiphenyldisulfin ($NO_2.C_6H_4.SO.SO.C_6H_4.NO_2$) an besonderer Stelle aufgeführt.

[7]) Ann. 278, 252

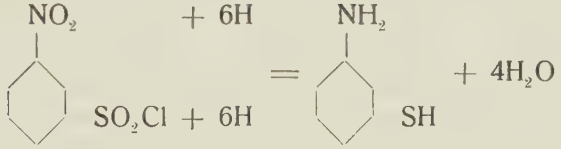
mit Natriumamalgam dargestellt worden; ob es möglich ist, sie aus dem Sulfochlorid zu gewinnen, darüber finden sich in der Literatur keine Angaben.

Unter der Einwirkung von starken Reduktionsmitteln in saurer Lösung (Zinn plus Salzsäure) wird sowohl die Nitro-, als auch die Aminogruppe vollständig reduziert, es entsteht das m-Aminothiophenol[1])



das in neuester Zeit von H. Siebenbürger[2]) eingehend untersucht worden ist.

Die elektrolytische Reduktion wurde in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an rotierender Bleikathode vorgenommen. Die Reduktion verläuft nach der Gleichung:



Das gebildete Thiophenol bleibt im schwefelsauren Katholyten gelöst. Lässt man die Reduktionsflüssigkeit an der Luft stehen, so krystallisiert das durch Oxydation entstandene schwefelsaure Disulfid

$$(NH_2 . C_6H_4)_2 . S_2,H_2SO_4$$

nach und nach aus. Es kann aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden.

Ich erhielt so bei einer Reduktion in 8 n-alkoholischer Schwefelsäure mit dem 1,7-fachen der theoretischen Strommenge eine Ausbeute von 70% schwefelsaurem Disulfid.

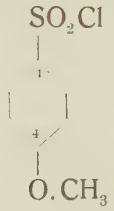
---

[1]) Glutz und Schrank. J. pr. Ch. [2] 2, 224.

[2]) Loc. cit.

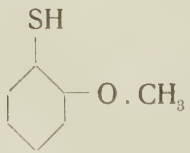
Ob die m-Aminobenzolsulfinsäure als Zwischenprodukt der Reduktion auftritt, wurde nicht untersucht. Eine Fällung mit salpetriger Säure ist wegen der Bildung von Diazoderivaten nicht möglich. Auch Merkaptan und Disulfid reagieren mit salpetriger Säure.

Über die Darstellung des p-Anisolsulfochlorids



finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Die p-Anisolsulfosäure $CH_3 . O . C_6H_4 . SO_3H$ entsteht durch Erhitzen von Anisol mit konz. Schwefelsäure.[1]) Das getrocknete Natriumsalz wird mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt.[2])

Von den beiden bekannten Anisolsulfochloriden, der o- und der p-Verbindung, ist bis jetzt nur die erstere reduziert worden und zwar von Haitinger[3]), der mit Zink und Salzsäure das o-Anisolsulfochlorid in das entsprechende Merkaptan, den Thiobrenzkatechinmethyläther



übergeführt hat.

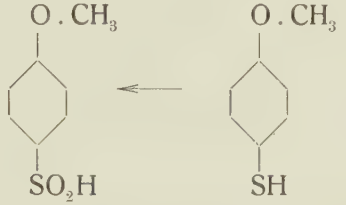
Trotzdem sind auch die Reduktionsprodukte des p-Sulfochlorids bekannt: Die p-Anisolsulfinsäure

$$CH_3 . O . C_6H_4 . SO_2H$$

[1]) Cahours Ann. 52, 33; Schober, Am. 18, 859.
[2]) Moody, Ber. 26 [2] 206.
[3]) Monatshefte f. Chemie 4, 173.

ist von Gattermann[1]) aus dem Anisidin $CH_3 . O . C_6H_4 . NH_2$ durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest in nadelförmigen Krystallen von Sm 97°—98° erhalten worden.

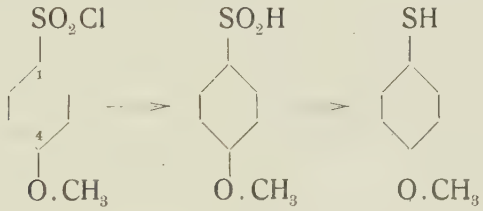
Durch Reduktion dieser Sulfinsäure mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure entsteht p-Methoxythiophenol (Monothiohydrochinonmethyläther)[2])



das in alkalischer Lösung mit Jod leicht zum p,-p'-Dimethoxydiphenyldisulfid oxydiert werden kann.[3])

$$2\,CH_3 . O . C_6H_4 . SH + O = (CH_3O . C_6H_4)_2 . S_2 + H_2O$$

Die elektrolytische Reduktion lässt sich auch bei diesem Sulfochlorid in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bis zum Merkaptan durchführen, ohne dass Disulfoxyd oder Ester in nachweisbarer Menge gebildet werden. Sie verläuft demnach nach dem Schema:



Wiederum entsteht also als Zwischenstufe der Reduktion die Sulfinsäure.

---

[1]) Ber. 32, 1143.
[2]) Gattermann, Ber. 32, 1148.
[3]) Gattermann, loc. cit.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige p-Anisolsulfinsäurelösung bildet sich p-Dimethoxydiphenylsulfonhydroxylamin

$$\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.SO_2 \\ CH_3.O.C_6H_4.SO_2 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O.N.OH = \begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4.SO_2 \\ CH_3.O.C_6H_4.SO_2 \end{matrix} \Big\rangle N.OH + H_2O$$

Ich erhielt in 6 n-alkoholischer Schwefelsäure eine Ausbeute von 1,3 gr = 37,1 % Disulfid
und 1,75 gr = 37,2 % Sulfinsäurederivat.

Über das Dimethylanilinsulfochlorid

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2Cl$$

findet sich in der Literatur eine einzige Angabe und zwar von Laar,[1]) welcher sagt, dass das Kaliumsalz der Dimethylanilinsulfosäure mit Phosphorpentachlorid schon ohne Wärmezufuhr unter Bildung des Sulfochlorids reagiere.

Eine Dimethylanilinsulfosäure ist von G. A. Smith[2]) und ziemlich gleichzeitig von Armstrong[3]) aus Dimethylanilin und rauchender Schwefelsäure dargestellt worden; nach dieser Methode erhält man vorwiegend die m-Säure.[4]) Ferner haben Wenghöffer[5]) aus Dimethylanilin und Chlorsulfonsäureester $Cl.SO_3.C_2H_5$, Michler[6]) aus Bromdimethylanilin und Vitriolöl, Michaelis und Godchaux[7]) aus Dimethylanilin und SO_2Cl_2 die Sulfosäure erhalten. Über die gegenseitige Stellung der Substituenten ist nichts ausgesagt.

---

[1]) J. pr. Ch. [2] 20, 260.
[2]) Ber. 6, 344 u. 7, 1237.
[3]) Ber. 6, 663.
[4]) L. v. Goldberger: Über das Dimethyl-m-amidophenol, Diss. und D.R.P. No. 44792.
[5]) J. pr. Ch. [2] 16, 488.
[6]) Ber. 14, 2177.
[7]) Ber. 23, 556.

Die p-Dimethylanilinsulfosäure endlich entsteht nach Bamberger und Tschirner[1]) durch Einwirken von Schwefeldioxyd auf Dimethylanilinoxyd neben der o-Säure und andern Produkten.

Die „Gesellschaft für chemische Industrie, Basel" hat mir für meine Reduktionsversuche die p-Dimethylanilinsulfosäure in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert bei langsamem Verdunsten der Lösung in langen, breiten, glänzenden Nadeln.

Mein Bestreben ging in erster Linie dahin, dieses Natriumsalz in das Sulfochlorid überzuführen. Wurde das fein gepulverte Salz mit Phosphorpentachlorid gemischt, so trat je nach der Reinheit und Trockenheit der Materialien entweder von selbst, oder aber erst durch Erwärmen eine heftige Reaktion ein. Es entstand zuletzt eine fast homogene Flüssigkeit. Wurde sie auf Eis gegossen, so erhielt man eine zähe Masse, welche nicht erstarrte, wohl aber nach kurzer Zeit bis auf einen sehr geringen Rest vollständig in Lösung ging.

Die Heftigkeit der Reaktion liess mich zunächst vermuten, das dimethylanilinsulfosaure Natrium erleide durch das Pentachlorid eine tiefgreifende Veränderung, und ich versuchte darum mit schwächer wirkenden Chlorierungsmitteln zum Ziele zu gelangen: Mit Lösungen von PCl_5 in $POCl_3$ und mit $POCl_3$ allein (in verschiedenen Mengenverhältnissen) trat ausnahmslos Reaktion ein, aber immer löste sich die Reaktionsmasse fast vollständig in kaltem Wasser.

Der Beweis, dass mit PCl_5 das Sulfochlorid wirklich entsteht, wurde durch die Darstellung des Anilids der p-Dimethylanilinsulfosäure erbracht: Durch Behandeln der Reaktionsmasse mit Anilin entstand unter äusserst heftiger Reaktion ein Gemisch aus o-Phosphorsäureanilid und Dimethylanilinsulfosäureanilid:

[1]) Ber. 32, 1892.

$$C_6H_4 . N(CH_3)_2 . SO_3Na + PCl_5 = C_6H_4 . N . (CH_3)_2 . SO_2Cl + POCl_3 + NaCl$$

$$C_6H_4 . N(CH_3)_2 . SO_2 Cl + H HN . C_6H_5 = C_6H_4 . N(CH_3)_2 . SO_2 . NH . C_6H_5 + HCl$$

$$POCl_3 + 3\ C_6H_5 . NH_2 = PO(NH . C_6H_5)_3 + 3\ HCl$$

Das p-Dimethylanilinsulfochlorid ist demnach ein zwar existenzfähiger, aber sehr unbeständiger Körper, der sich mit Wasser sofort unter Salzsäureabspaltung zersetzt:

$$C_6H_4N . (CH_3)_2 . SO_2 Cl + H OH = C_6H_4 . N(CH_3)_2SO_3H + HCl$$

Auf Grund dieser Tatsache versuchte ich von neuem, unter Ausschluss von Wasser und überhaupt unter peinlicher Vermeidung jeder Feuchtigkeit das Sulfochlorid zu isolieren, aber wieder ohne Erfolg. In einzelnen Fällen erhielt ich zwar Krystalle, zweifellos des Sulfochlorids; es gelang mir aber nicht, sie vollständig von den anhaftenden Verunreinigungen, hauptsächlich von Phosphoroxychlorid, zu befreien.

Um trotzdem die Frage zu entscheiden, ob auch das p-Dimethylanilinsulfochlorid gleich den andern Sulfochloriden sich elektrolytisch reduzieren lässt, unterwarf ich das ganze aus dem Natriumsalz und Phosphorpentachlorid entstandene Reaktionsgemisch der Einwirkung des elektrischen Stromes.

Die ersten Versuche wurden unter Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure ausgeführt. Bei energischer Reduktion wurden zwar Spuren von Dimethyl-p-amidothiophenol gebildet, infolge der grossen Reaktionsfähigkeit der Sulfochlorids entstand aber der Äthylester in überwiegender Menge:

$$N(CH_3)_2 . C_6H_4 . SO_2 Cl + H O . C_2H_5 = N . (CH_3)_2 . C_6H_4 . SO_3 . C_2H_5 + HCl$$

Nach Ersatz des Alkohols durch Essigester gelang es, Bedingungen zu finden, unter denen das Merkaptan in fassbarer Menge gebildet wird. Dass unter diesen ungünstigen Verhältnissen die Ausbeuten recht gering waren, ist nicht verwunderlich.

Das Dimethyl-p-Amidothiophenol ist ein bei 28,5° schmelzender Körper von typischem Merkaptangeruch. Es wurde von Mertz und Weith [1]) aus dem entsprechenden Disulfid, dem Dithiodimethylanilin (Tetramethyl-p-diamidodiphenyldisulfid) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen:

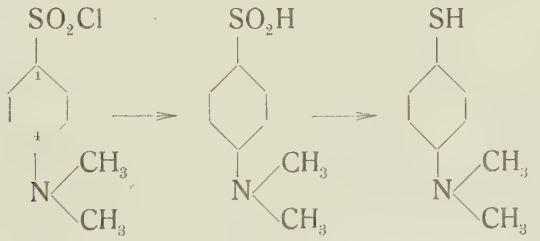
$$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2\,S_2 + 2H = 2.(CH_3)_2.N.C_6H_4.SH$$

Das durch elektrolytische Reduktion entstandene Thiophenol wurde in ammoniakalischer Lösung mit Luft zum Disulfid oxydiert:

$$2\,(CH_3)_2N.C_6H_4.SH + O = [(CH_3)_2.N.C_6H_4]_2.S_2 + H_2O$$

Dieses Disulfid erwies sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Dithiodimethylanilin, das von Leuckart [2]) durch Verseifen des p-Aminophenylxanthogensäureesters, von Hannimann [3]) und von Mertz und Weith [4]) aus Dimethylanilin und Cl_2S_2 erhalten wurde.

Die elektrolytische Reduktion des p-Dimethylanilinsulfochlorids verläuft also wiederum nach dem Schema:



[1]) Ber. 19, 1575.
[2]) J. pr. Ch. [2] 41, 208.
[3]) Ber. 10, 403.
[4]) Ber. 19, 1570.

Die p-Dimethylanilinsulfinsäure wird von Michaelis und Schindler[1]) als eine sehr unbeständige Säure beschrieben, welche, wenn sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen abgeschieden wird, in Thionyldimethylanilin und SO_2 zerfällt:

$$2\,(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . SO_2H = [(CH_3)_2 . N . C_6H_4]_2 . SO + SO_2 + H_2O$$

Beim Ansäuern der mit Natriumnitrit versetzten, von Disulfid befreiten Reduktionsflüssigkeit nahm die anfangs wasserhelle Flüssigkeit eine grüne, dann blaue und zuletzt intensiv gelbrote Farbe an. In einzelnen Fällen schied sich auch ein gelber flockiger Niederschlag aus. Da sich dieser Körper leicht in verdünnten Alkalien löst und aus dieser Lösung mit Säuren wieder gefällt wird, so stellt er wahrscheinlich das Tetramethyl-p-diaminodiphenylsulfon hydroxylamin dar:

$$2\,(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . SO_2H + O . N . OH = [(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . SO_2]_2 . NOH + H_2O$$

Die mit salpetriger Säure hervorgerufene gelbrote Färbung der Reduktionsflüssigkeit hat ohne Zweifel ihre Ursache in der Bildung einer (wasserlöslichen) Nitrodimethylanilinsulfosäure $(CH_3)_2 . N . C_6H_3 . NO_2 . SO_3H$ [2])

[1]) Ann. 310, 148.
[2]) Ber. 14, 2176.

Experimenteller Teil.

I. Elektrolytische Reduktion von β-Naphtalinsulfochlorid.

Darstellung: Ich stellte das Sulfochlorid in üblicher Weise aus dem sulfosauren Natriumsalz und Phosphorpentachlorid dar[1]). Die besten (fast theoretischen) Ausbeuten erzielte ich mit äquimolekularen Mengen der beiden Reagenzien.

Löslichkeitsbestimmungen von β-Naphtalinsulfochlorid in absolutem Alkohol.

Eine abgewogene Menge der bei 18° C gesättigten alkoholischen Lösung wird durch Eindampfen mit Wasser in die Sulfosäure übergeführt. 6,9450 gr gesättigte Lösung lieferten 0,6313 gr freie Sulfosäure, d. h. 1 gr β-Naphtalinsulfochlorid löst sich in 9,15 gr absolutem Alkohol bei 18° C.

Bei allen in dieser Arbeit wiedergegebenen Versuchen wurde die Elektrolyse in getrennten Räumen durchgeführt. Zur Trennung wurde eine Tonzelle benützt, welche vorher gut mit Wasser oder besser mit der Anodenflüssigkeit (2 n-wässerige Schwefelsäure) durchtränkt worden war. Es wurde dadurch eine hohe Zellenspannung bei Beginn der Elektrolyse vermieden und ausserdem die Absorption der Kathodenflüssigkeit durch die poröse Tonzelle auf ein Minimum beschränkt.

[1]) Vergl. Otto, Rössing, Tröger J. pr. Ch. [2] 47, 94; Erdmann Ann. 275, 233; M. Ed. Bourgeois, Recueil trav. chim. 18, 439.

Versuch 1.

Versuchsanordnung:

Der Kathodenraum wird dargestellt durch eine Tonzelle von 80 cm^3 Inhalt; sie steht in einem geräumigen Becherglas (Anodenraum) und wird von einer Kühlschlange aus Bleirohr umgeben, welche zugleich als Anode dient. Die Kathode besteht aus einem runden Bleistab, der unten zu einem zylindrischen Kolben erweitert ist und je nach dem Volumen des Katholyten (30 bis 50 cm^3) eine wirksame Oberfläche von 30 bis 40 cm^2 besitzt. Dieser Bleikolben ist in einen Rührerhalter eingespannt und kann durch eine Turbine in sehr rasche Rotation versetzt werden, so dass er zugleich die Funktion eines energisch wirkenden Rührers ausübt. Die Zuführung des elektrischen Stromes geschieht am obern Ende mittels eines Quecksilberkontaktes. (Konzentrische Anordnung aller Teile des Apparates.)

Kfl. (Kathodenflüssigkeit): 11,3 gr gepulvertes β-Naphtalinsulfochlorid plus 40 cm^3 4n-alkoholische Schwefelsäure.

Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.

D_k.: (Stromdichte der Kathode): 5,7 Amp. auf 100 cm^2. Die wirksame Kathodenoberfläche beträgt 35 cm^2. Wasserkühlung; mittlere Temperatur des Katholyten 20° C.

Verlauf der Elektrolyse:

Zeit	Amp.	Volt	Bemerkungen
Beginn: 9^{10}	2,0	7	
9^{15}	2,0	6,0	schwache kathodische H-Entwicklung
9^{30}	2,0	5,5	
10^{45}	2,0	5,0	stärkere kathodische H-Entwicklung.
11^{15}	2,0	5,0	mit Pb-acetat schwache Gelbfärbung;
3^{10}	2,0	5,0	Ausscheidung einer weissen Masse.
Schluss: 5^{10}	2,0	5,0	Intensive Merkaptanreaktion u. starke H-Entwicklung

11,3 gr ($\frac{1}{20}$ Grammolekül) erfordern nach der Gleichung

$$C_{10}H_7 . SO_2Cl + 6H = C_{10}H_7 . SH + HCl + 2H_2O$$

zur vollständigen Reduktion $\frac{6}{20}$ = 0,3 gr Wasserstoff; 0,3 gr H werden von $\frac{0,3}{0,0373}$ = 8,04 Amp. Stunden entwickelt. Bei dieser Elektrolyse wurden 16 Amp.-Stunden, also das doppelte der theoretisch erforderlichen Strommenge aufgewendet.

Die anfangs hohe Zellenspannung rührt vom Widerstand der Tonzelle her, welcher dadurch bedingt ist, dass in ihren Poren durch den wässerigen Anolyten Sulfochlorid aus der konzentrierten alkoholischen Kathodenlösung ausgeschieden wird. Die Spannung sinkt nach verhältnismässig kurzer Zeit auf einen konstant bleibenden Wert.

Fast von Anfang an entweicht Wasserstoff. Nach etwa 2 Stunden scheidet sich über dem Flüssigkeitsniveau an den Wänden der Tonzelle und an der Kathode eine schneeweisse Masse aus, und in der Reduktionsflüssigkeit kann zum ersten Mal β-Thionaphtol nachgewiesen werden (gelbes Bleimerkaptid). Die ausgeschiedene weisse Masse ist ein Gemisch von Merkaptan, β-Naphtyldisulfid und β-Naphtalinsulfinsäure.

Nach Beendigung der Elektrolyse gibt eine Probe des Katholyten intensive Merkaptanreaktion. Der Inhalt der Tonzelle ist eine weisse, milchige Flüssigkeit von starkem Merkaptangeruch. Durch Zusatz von Wasser (2—300 cm^3) fällt ein weisser, dicker Niederschlag, der ungefähr zu gleichen Teilen aus Merkaptan und Disulfid besteht. Ohne zu erwärmen wird Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion zugegeben und das Merkaptan durch Einleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur zum Disulfid oxydiert.

Nach Beendigung der Oxydation — sie dauert ca. 1 Tag — wird der ausgeschiedene feste Körper abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ich erhielt so 6,4 gr β-Naphtyldisulfid entsprechend einer Ausbeute von 80% an Rohprodukt. Es ist in Alkohol, Äther und Petroläther ziemlich schwer löslich, sehr leicht

hingegen in Benzol und zeigt nach einmaligem Krystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol den verlangten Schmelzpunkt von 139° [1]).

Das Filtrat wird, nachdem man 0,6 gr Natriumnitrit darin gelöst hat, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure im Überschuss versetzt: Es fällt das β-Dinaphtylsulfonhydroxylamin als weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und dann leicht filtriert werden kann. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 1,3 gr = 12,6% der theoretisch möglichen Ausbeute, löst sich leicht und ohne Rückstand in verdünnten Alkalien und wird daraus durch verdünnte Mineralsäuren wieder gefällt.

Das Hydroxylaminderivat ist sehr leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und unlöslich in Äther und Ligroïn. Es wird aus verdünntem Alkohol in fast weissen Krystallen erhalten, welche bei ca. 134° unter heftiger Gasentwicklung sich zersetzen.

Analyse von β-$(C_{10}H_7 . SO_2)_2 . NOH$ = 413,27

0,1963 gr Substanz lieferten 0,4198 gr CO_2 + 0,0702 gr H_2O
0,1659 gr „ „ 0,1847 gr $BaSO_4$
0,1753 gr „ „ 5,3 cm^3 N_2 bei 19° C, 739 mm und 50%iger KOH

Berechnet:	Gefunden:
C: 58,07%	58,32%
H: 3,657%	4,00%
S: 15,52%	15,29%
N: 3,397%	3,44%

Versuch 2:

Andere Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit.

Wenn wie in Versuch 1 die Ausbeute an Sulfinsäure 15% nicht übersteigt, so kann unter Vermeidung der zeitraubenden Luftoxydation eine quantitative Trennung der

[1]) Otto, J. pr. Ch. [2] 49, 387.

Sulfinsäure von Disulfid-Merkaptangemisch auf folgende Weise erzielt werden:

Man verdünnt die Reduktionsflüssigkeit mit 2—300 cm^3 Wasser, filtriert den Niederschlag an der Saugpumpe ab und wäscht ihn bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser aus. Ein Parallelversuch zu 1, bei dem nach dieser Methode verfahren wurde, ergab folgendes Resultat:

6,6 gr Merkaptan + Disulfid = 82,5%, als Disulfid berechnet
1,25 gr Hydroxylaminderivat = 12,0%

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen in 1 überein. Der Hauptvorteil dieser Methode besteht in einem grossen Zeitgewinn; sie ist aber nur dann empfehlenswert, wenn nur noch wenig Sulfinsäure zugegen ist, weil andernfalls viel zu grosse Mengen Wasser zum Auswaschen verwendet werden müssten.

Einfluss von Stromdichte, Strommenge, Stromkonzentration und Säurekonzentration.

Die Versuchsanordnung ist in allen die gleiche wie in 1; der Katholyt ist alkoholische Schwefelsäure von wechselnder Säurekonzentration, die in Normalitäten ausgedrückt ist. Die Zahlen in der Rubrik „Strommenge" geben an, wie viel mal die theoretisch erforderliche Strommenge durchgeleitet wurde. Die Aufarbeitung des Katholyten geschah immer nach der Methode der Luftoxydation; die Sulfinsäure wurde selbstverständlich in das Hydroxylaminderivat übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Versuch	Chlorid	Katholyt	Stromstärke	Strommenge	Disulfid	Sulfinsäurederivat.
1	11,3 gr	40 cm^3 4 n	2,0 Amp.	2,0	6,4 gr = 80 %	1,3 gr = 12,6 %
3	11,3 gr	40 cm^3 4 n	2,0 „	1,5	3,85 gr = 48 %	4,2 gr = 40,7 %
4	11,3 gr	40 cm^3 4 n	4,0 „	2,0	3,4 gr = 42,5 %	4,9 gr = 47,6 %
5	11,3 gr	40 cm^3 6 n	2,0 „	2,0	6,3 gr = 78,7 %	
6	11,3 gr	45 cm^3 4 n	2,0 „	2,0		1,7 gr = 16,5 %

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass eine Verminderung der Disulfid- und eine entsprechende Erhöhung der Sulfinsäureausbeute stattfindet bei

a) Verminderung der Strommenge (3). Trotzdem also immer noch das anderthalbfache der theoretisch notwendigen Strommenge zugeführt wurde, ist das Resultat ein bedeutend schlechteres als in (1). Die Menge des ungenützt entweichenden Wasserstoffs ist demnach eine beträchtliche.

b) Erhöhung der Stromdichte (4). Die geringere Reduktionswirkung ist leicht erklärlich: Da schon bei einer Stromdichte, wie sie in Versuch (1) angewendet wurde, sozusagen von Anfang an freier Wasserstoff entwickelt wird, so muss notwendig bei der Verdoppelung der Stromdichte in gleichen Zeiten mehr Wasserstoff unausgenützt entweichen. Bei gleicher Ampèrestundenzahl wird darum weniger Wasserstoff zur Reduktion verwendet.

c) Verkleinerung der Stromkonzentration.

Durch Erhöhung der Säurekonzentration von 4 n auf 6 n wird unter den vorliegenden Verhältnissen keine bessere Ausbeute an Merkaptan erzielt.

Einfluss des Kathodenmaterials.

Versuchsanordnung: Da sich nicht leicht aus allen hier angewendeten Metallen kolbenförmige Elektroden herstellen lassen, treten an deren Stelle Kathoden aus dünnem Blech, die zu einem Cylinder zusammengebogen und nicht bis auf den Boden der Tonzelle eingesenkt sind. Die Durchmischung der Flüssigkeit geschieht durch einen besondern Rührer aus Glas mit Schraubenflügeln. Der axial angeordnete Rührer taucht bis fast auf den Boden der Tonzelle, sodass also seine Flügel unter den untern Rand der Kathode zu liegen kommen. Im übrigen ist Anordnung die gleiche wie früher.

Kfl.: 11,3 gr Sulfochlorid + 40 cm^3 4 n-alkoholische Schwefelsäure.

Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.

Kathodenoberfläche: $5 \times 6 = 30\,cm^2$.

D_k: 7 Amp. auf $100\,cm^2$.

Wasserkühlung; mittlere Temp. des Katholyten 16° C.

Der Verlauf der Elektrolyse an den verschiedenen Kathoden bietet im grossen und ganzen immer das gleiche Bild und zeigt fast keine Abweichungen von dem oben dargestellten (Reduktion am Bleikolben). Auf eine Wiedergabe kann darum verzichtet werden. Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit erfolgte ebenfalls nach der in Versuch 1 angegebenen Methode: Trennung des Disulfids von der Sulfinsäure in ammoniakalischer Lösung. Die Sulfinsäure wurde mit salpetriger Säure gefällt (1,2 gr Natriumnitrit). Es wurde immer das anderthalbfache der theoretischen Strommenge zugeführt.

Versuch 7:

Reduktion an Blei.

Die Reduktionsflüssigkeit ist stark milchig getrübt. Während der ganzen Dauer der Elektrolyse und selbst am Schluss konnte mit Bleiacetat kein Merkaptan nachgewiesen werden. Die einzigen Reduktionsprodukte sind Sulfinsäure und Disulfid, und es liegt also hier der Ausnahmefall vor, auf den im theoretischen Teil hingewiesen wurde.

Resultat: 3,5 gr = 43,8 % Disulfid.
5,6 gr = 54,1 % β-Naphtylsulfonhydroxylamin.

Das Disulfid löst sich bis auf eine äusserst geringe Trübung vollkommen in Benzol. Sm = 139°.

Versuch 8:

Reduktion an Kupfer.

Der Tonzellinhalt hat das gleiche Aussehen wie in 7. — Keine Merkaptanreaktion. Das Disulfid ist braungelb (nicht weiss wie an Blei), löst sich aber doch vollständig in Benzol. Es ist kein Kupfer in Lösung gegangen.

Resultat: 3,55 gr = 44,4 % Disulfid.
5,5 gr = 53,4 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 9:

Reduktion an Zink.

Keine Merkaptanreaktion. Das Zinkblech ist nach beendigter Elektrolyse stark angefressen. Der in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlösliche Niederschlag wiegt 3,9 gr, wovon aber nur 3,1 gr Disulfid sind.

Resultat: 3,1 gr = 38,4 % Disulfid.
6,0 gr = 58,3 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 10:

Reduktion an Zink im geschlossenen Apparat.

Diese Elektrolyse unterscheidet sich von 9 nur dadurch, dass die Tonzelle verschlossen ist, um eine Einwirkung der umgebenden (ozonreichen) Luft auf den Katholyten zu verhindern. Trotzdem wird keine Gelbfärbung mit Bleiacetat erhalten.

Resultat: 3,05 gr = 38,1 % Disulfid.
6,0 gr = 58,3 % Sulfinsäurederivat.

Die Disulfidbildung ist also nicht auf nachträgliche Oxydation durch die umgebende Luft zurückzuführen.

Versuch 11:

Reduktion an Eisen.

Beim Zusatz von Ammoniak zu dem mit Wasser verdünnten Katholyten nimmt die Flüssigkeit eine rotbraune Farbe an; es ist also Eisen in Lösung gegangen. Der rotbraune Niederschlag ist ein Gemisch von Disulfid und Eisenhydroxyd. Zur Entfernung des Eisens wird er mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Resultat: 3,2 gr = 40,0 % Disulfid.
5,8 gr = 56,3 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 12:

Reduktion an Nickel.

Die Nickelkathode wird nicht angegriffen. Das Disulfid löst sich ohne Rückstand in Benzol.

Resultat: 3,0 gr = 37,5 % Disulfid.
5,8 gr = 56,3 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 13:

Reduktion an Silber.

Das weisse Disulfid ist bis auf einen minimalen Rückstand in Benzol löslich.

Resultat: 3,3 gr = 41,7 % Disulfid.
5,9 gr = 57,3 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 14:

Reduktion an Platin.

Resultat: 2,9 gr = 36,3 % Disulfid.
5,6 gr = 54,4 % Sulfinsäurederivat.

Versuch 15:

Reduktion an Kupfer mit doppelter Strommenge.

Die Reduktionsflüssigkeit gibt intensive Merkaptanreaktion, d. h. auch an Kupfer geht bei genügend langer Dauer der Elektrolyse die Reduktion bis zum Merkaptan.

Resultat: 6,1 gr = 76,2 % Disulfid.
2,4 gr = 23,3 % Sulfinsäurederivat.

Zur bessern Übersicht sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe einer Tabelle zusammengestellt.

Versuch	Kathode	Strommenge	Disulfid	Sulfinsäurederivat.
7	Pb	1,5	3,5 gr = 43,8 %	5,6 gr = 54,1 %
8	Cu	1,5	3,55 gr = 44,4 %	5,5 gr = 53,4 %
9	Zn	1,5	3,1 gr = 38,4 %	6,0 gr = 58,3 %
11	Fe	1,5	3,2 gr = 40,0 %	5,8 gr = 56,3 %
12	Ni	1,5	3,0 gr = 37,5 %	5,8 gr = 56,3 %
13	Ag	1,5	3,3 gr = 41,7 %	5,9 gr = 57,3 %
14	Pt	1,5	2,9 gr = 36,3 %	5,6 gr = 54,4 %
15	Cu	2,0	6,1 gr = 76,2 %	2,4 gr = 23,3 %

II. Elektrolytische Reduktion von α-Naphtalinsulfochlorid.

Darstellung: Aus dem Natriumsalz der α-Naphtalinsulfosäure und Phosphorpentachlorid.[1]) — Die Bildung eines in Benzol unlöslichen Zwischenproduktes wurde nie beobachtet.[2])

Eine auf gleiche Weise wie beim β-Sulfochlorid vorgenommene Löslichkeitsbestimmung ergab, dass bei 18° C 1 gr α-Naphtalinsulfochlorid sich in 5,5 gr absolutem Alkohol löst.

Versuch 1:

Versuchsanordnung: Wie bisher. — Tonzelle von 80 cm³ Inhalt.

Anode: Bleikühlschlange.
Kathode: Rotierender Bleikolben.
Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.
Kfl.: 11,3 gr α-Naphtalinsulfochlorid + 40 cm³ 6 n-alkoholische Schwefelsäure.
D_k: ca. 6 Amp. auf 100 cm².

Durch die Bleikühlschlange wird während der ganzen Dauer der Elektrolyse ein kräftiger Wasserstrom geleitet; infolgedessen übersteigt die Temperatur des Katholyten nie 25° C. Wenn nicht gekühlt wird, so geht die Temperatur rasch auf ca. 35° C.

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit	Amp.	Volt	Bemerkungen
Beginn: 9^{20}	2,1	8	keine kathodische H-Entwicklung
9^{25}	2,1	7	
9^{30}	2,1	6	schwache kathodische H-Entwicklung
9^{32}	2,1	5,6	
10	2,1	5	
11^{20}	2,2	4,5	deutliche Merkaptanreaktion mit Pb-acetat und starke H-Entwicklung
2	2,2	4,5	
Schluss: 3^{20}	2,2	4,5	starke H-Entwicklung

[1]) Vergl. Otto, Rössing, Tröger, J. pr. Ch. [2] 47, 94; Erdmann, Ann. 275, 233; M. Ed. Bourgeois, Recueil trav. chim. 18, 439.

[2]) Vergl. R. Otto etc., loc. cit.

Die vollständige Reduktion von 11,3 gr Sulfochlorid erfordert 8,04 Amp.-Stunden, aufgewendet wurden 12,9 Amp.-Stunden, d. h. das 1,6fache der theoretischen Strommenge. Eine Probe des Katholyten gibt am Schlusse der Elektrolyse mit Bleiacetatlösung intensiv gelb gefärbten Niederschlag (Bleimerkaptid), auch durch den Geruch gibt sich die Gegenwart von Merkaptan zu erkennen.

Am Boden der Tonzelle befindet sich eine reichliche Menge eines gelben Öles; die überstehende Flüssigkeit ist farblos und vollkommen klar. Die nähere Untersuchung lehrt, dass in diesem Öl ein Gemisch von α-Thionaphtol und α-Naphtyldisulfid vorliegt, dem eine kleine Menge Sulfinsäure beigemengt ist. Die Reduktionsflüssigkeit wird mit 2—300 cm^3 Wasser versetzt. Nach Zugabe von konzentriertem Ammoniak (Erwärmung vermeiden) bis zur stark alkalischen Reaktion, wird zur Oxydation des Merkaptans ein kräftiger Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Nach ca. einem Tag ist die Oxydation beendet. (Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die Oxydation nicht erkennbar beschleunigt, und stärkere Oxydationsmittel sind wegen der Oxydierbarkeit der Sulfinsäure nicht empfehlenswert.) Das α-Naphtyldisulfid scheidet sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages aus; es lässt sich gut abfiltrieren und wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 6,5 gr = 81,3% Ausbeute an Rohprodukt. Es löst sich leicht in Äther, Petroläther und Benzol, schwerer in Alkohol und zeigt den verlangten Schmelzpunkt von 86°. [1])

Zur Bestimmung der α-Naphtalinsulfinsäure wird das Filtrat nach Zusatz von 0,6 gr Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt oder in diese Säure unter Umrühren eingegossen: Das α-Dinaphtylsulfonhydroxylamin fällt als weisser, flokkiger Niederschlag aus, der sich beim Schütteln zusammenballt und dann ohne Schwierigkeiten abgesaugt werden kann. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 1,4 gr = 13,6%.

In verdünnten Alkalien ist er ohne Rückstand löslich.

[1]) Schertel, Ann. 132, 91; Otto etc., loc. cit.

Bei der Fällung der Sulfinsäure mit salpetriger Säure ist ein grösserer Überschuss dieser Säure zu vermeiden, weil sonst statt des weissen, flockigen Niederschlages eine zusammenklebende, schmierige, gelbbraune Masse gebildet wird, die nur sehr schwer durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit zu trennen ist und in der Regel schon beim Trocknen im Exsikkator unter NO_2-Entwicklung sich zuzusetzen beginnt.

α-Dinaphtylsulfonhydroxylamin löst sich sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol und Eisessig mit tiefgelber Farbe, schwerer in Benzol und ist in Äther unlöslich. Wird die alkoholische oder Eisessig-Lösung erhitzt, so beginnt nach wenigen Sekunden die Ausscheidung eines in verdünnten Alkalien unlöslichen, weissen, krystallinen Niederschlags, der erst durch Zugabe einer grossen Menge des Lösungsmittels wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Ausser dieser Umwandlung erleidet das Hydroxylaminderivat eine vollständige Zersetzung, welche beim Erwärmen sehr rasch, bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich geht. Die Krystallisation dieses Körpers muss darum sehr sorgfältig ausgeführt werden. Die Krystalle zersetzen sich zwischen 120° und 130° unter Gasentwicklung. Das aus Methylalkohol erhaltene Produkt gab folgende Analysenzahlen: $(C_{10}H_7 . SO_2)_2 . N . OH = 413{,}27$

0,1845 gr Substanz gaben 0,3912 gr CO_2 und 0,0648 gr H_2O
0,1763 gr „ „ 0,1980 gr $BaSO_4$
0,1842 gr „ „ 5,9 cm^3 N_2 bei 18° C, 743 mm und 50%iger KOH.

Berechnet:	Gefunden:
C: 58,07%	57,83%
H: 3,657%	3,93%
S: 15,52%	15,42%
N: 3,397%	3,67%

Versuch 2.

Diese Elektrolyse unterscheidet sich von Versuch 1 nur dadurch, dass statt der 1,6fachen das Doppelte der theoretisch erforderlichen Strommenge zugeführt wurde.

Resultat: 6,4 gr = 80,0% α-Naphtyldisulfid.
2,0 gr = 19,4% Hydroxylaminderivat.

Der Versuch lehrt, dass durch weitere Stromzufuhr unter den vorliegenden Verhältnissen keine bessere Disulfidausbeute erzielt wird. (Für die Ausbeutebestimmung ist die Menge des Disulfids ausschlaggebend, weil die Fällung der Sulfinsäure durch verschiedene Faktoren, z. B. Flüssigkeitsvolumen, beeinflusst wird und infolgedessen selten quantitativ ist.)

Versuch 3.

8 gr Sulfochlorid, 30 cm³ 4 n-alkoholische Schwefelsäure, doppelte theoretische Strommenge. Anordnung wie in 1 u. 2.

Resultat: 5,36 gr = 67% Disulfid
2,84 gr = 27,4% Sulfinsäurederivat.

Der Versuch zeigt, wie eine geringe Änderung der Bedingungen die Ausbeuten beeinflussen kann.

III. Elektrolytische Reduktion von m-Benzoldisulfochlorid.

Darstellung: Die besten Ausbeuten an Sulfochlorid erhielt ich mit 2 Teilen sulfosaurem Natriumsalz und 3 Teilen Phosphorpentachlorid.

Versuch 1.

Versuchsanordnung: Gleich wie früher. Tonzelle von 80 cm³ Inhalt.

Anode: Bleikühlschlange.
Kathode: Rotierender Bleikolben.
Kfl.: 6,9 gr m-Benzoldisulfochlorid + 30 cm³ 4 n-alkoholische Schwefelsäure.

Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.
D_k: ca. 6,5 Amp. auf 100 cm^2.
Mit Wasser gekühlt; mittlere Temperatur des Katholyten ist 25° C.

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit	Amp.	Volt	Bemerkungen
Beginn: 10^{00}	2,1	8	keine kathodische Gasentwicklung
10^{03}	2,1	7,3	
10^{04}	2,1	6,2	
10^{40}	2,1	5,4	schwache H-Entwicklung
11^{10}	2,2	4,9	[kaptanreaktion
11^{40}	2,2	4,4	stärkere H-Entwicklung; keine Mer-
12^{05}	2,2	4,4	schwache Merkaptanreaktion) mit Pb-
3^{00}	2,2	4,4	intensive Merkaptanreaktion) acetat
Schluss: 4^{00}	2,2	4,4	starke H-Entwicklung

Zur vollständigen Reduktion von 6,9 gr Sulfochlorid sind 8,04 Amp.-Stdn. nötig, aufgewendet wurden 13,2 Amp.-Stdn., also das 1,6fache der theoretischen Strommenge.

In der Tonzelle befindet sich eine vollständig klare, wasserhelle Flüssigkeit und nur eine ganz geringe Menge eines grauen, teigigen Körpers. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Alkalien und erweist sich bei näherer Untersuchung als das Oxydationsprodukt des Thioresorcins, das Disulfid resp. Polydisulfid.

Sowohl der durchdringende, unangenehme Geruch der Reduktionsflüssigkeit, als auch der mit Bleiacetat erzielte intensiv gelbe Niederschlag lassen erkennen, dass die Reduktion bis zum Thioresorcin gegangen ist. Die Tonzelle wird mit Äther und dann mit Wasser ausgewaschen und die Reduktionsflüssigkeit mit Wasser auf 2 – 300 cm^3 verdünnt: Es tritt eine weisse Trübung auf, verursacht durch die Ausfällung des Merkaptans. Man setzt hierauf Ammoniak zu bis zur stark alkalischen Reaktion, wobei die Trübung wieder verschwindet und leitet zur Oxydation des Merkaptans einen Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Das Thioresorcin ist verhältnismässig sehr beständig (eine alkoholische Merkaptanlösung gab sogar nach einmonatlichem Stehen an der Luft noch Gelbfärbung mit Bleiacetat). Die Oxydation mit Luft nimmt darum mehrere Tage in Anspruch. Ein stärkeres Oxydationsmittel, z. B. Jod, wagte ich nicht anzuwenden, weil sonst zweifellos auch das sulfinsaure Ammonium zum Teil oxydiert und so der Bestimmung entzogen worden wäre.

Nach beendeter Oxydation hat sich das Polydisulfid als graue, körnige Masse am Boden abgeschieden; es wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Sein Gewicht beträgt 0,9 gr, was einer Ausbeute von 25,7 % entspricht.

Im Filtrat wird 1,2 gr Natriumnitrit gelöst und hierauf mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure das m-Phenylendisulfonhydroxylamin $C_6H_4(SO_2)_2NOH$ als weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 2,9 gr = 49 % und löst sich leicht und ohne Rückstand in verdünntem Alkali.

Die Reindarstellung dieses Hydroxylaminderivates bereitete mir anfänglich Schwierigkeiten wegen seiner Unbeständigkeit in gelöstem Zustand.

Der Körper ist unlöslich in Äther, Benzol, Xylol, Chloroform, löst sich aber sehr leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. Aus allen Lösungsmitteln erhält man ihn in weissen Krystallen, die sich bei ca. 212° unter heftiger Gasentwicklung zersetzen. Die besten unter sich übereinstimmenden Analysenzahlen lieferten die aus verdünntem Alkohol erhaltenen kleinen körnigen Krystalle. Es besteht zwar keine vollkommene Übereinstimmung mit dem aus der Hydroxylaminformel $C_6H_4(SO_2)_2NOH$ berechneten Werten; sie ist jedoch genügend, um unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Körpers jede andere Formel auszuschliessen.

Analyse:

0,1830 gr Substanz gaben 0,2080 gr CO_2 und 0,0454 gr H_2O
0,1889 gr „ „ 0,3657 gr $BaSO_4$
0,1778 gr „ „ 9,3 cm^3 N_2 bei 20° C, 733 mm und 50%iger KOH.

Berechnet:	Gefunden:
C: 30,61%	31,00%
H: 2,142%	2,77%
S: 27,26%	26,58%
N: 5,97%	5,88%

Hervorzuheben ist die grosse Beständigkeit des Körpers gegen rauchende Salpetersäure, ein Umstand, der bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode beachtet werden muss. Um eine vollständige Oxydation zu erzielen, musste ich ihn 24 Stunden auf ca 300° C erhitzen.

Molekulargewichtsbestimmung von $C_6H_4(SO_2)_2NOH$, ausgeführt nach der Methode der Siedepunktserhöhung nach Beckmann:

$$M = K \cdot \frac{S}{\Delta \cdot L}$$

Substanzmenge S = 0,5153 gr
Für Aceton ist K = 1720
Menge des Lösungsmittels L = 16,23 gr Aceton
Temperaturerhöhung Δ = 0,120°

$$M = \frac{1720 \cdot 0{,}5153}{0{,}12 \cdot 16{,}23} = 455$$

$C_6H_4(SO_2)_2NOH$ hat das Molekulargewicht M = 235,2 d. h. der Körper ist bimolekular.

Da der Versuch 1 eine nur geringe Ausbeute an Merkaptan ergab und die Gesamtausbeute hinter den Erwartungen zurückblieb, so wurde derselbe mehrmals wiederholt. Die Disulfidmenge blieb aber immer genau die gleiche und die Ausbeuten an Sulfinsäure schwankten zwischen 45% und 51%. Im grossen und ganzen wurde also das Resultat von 1 bestätigt.

Versuch 2.

Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit nach der in 1 beschriebenen Methode leidet an zwei Übelständen: Erstens nimmt die Luftoxydation mehrere Tage in Anspruch, und zweitens ist das Oxydationsprodukt eine schlecht zu

charakterisierende Substanz, weil sie nicht krystallisierbar ist. Es soll darum in folgendem eine Trennungsmethode von Sulfinsäure und Merkaptan beschrieben werden, welche rascher zum Ziele führt und hauptsächlich auch das Thioresorcin als solches zu gewinnen gestattet.

Die Elektrolyse ist eine genaue Wiederholung von 1. Aufarbeitung: Der Katholyt wird mit 2—300 cm^3 Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert (Erwärmung vermeiden) und dann einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt, sodass die Flüssigkeit auf Lakmus eben sauer reagiert. Das Merkaptan wird hierauf mit Äther extrahiert und als Bleimerkaptid zur Wägung gebracht.

Erhalten wurden 1,8 gr $C_6H_4(SO_2)_2Pb$ entsprechend einer Ausbeute von 20,7%. Nicht in Rechnung gebracht ist dabei die kleine Menge Polydisulfid, welche sich jedesmal am Schluss der Elektrolyse vorfindet. Die Ausbeute an Sulfinsäurederivat betrug 3 gr = 51%.

Obwohl m-Benzoldisulfinsäure von C. Pauly[1]) als eine „in Äther kaum lösliche Säure“ beschrieben wird, ist ihre Löslichkeit in Äther doch gross genug, um eine quantitative Trennung von Merkaptan durch Ausschütteln mit Äther aus stark saurer Lösung zu verunmöglichen.

Thioresorcin lässt sich mit Essigsäureanhydrid resp. Benzoylchlorid leicht in das Acetat resp. Benzoat überführen. Beide Körper, die in der Literatur nicht beschrieben sind, sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und eignen sich darum nicht für eine bequeme Bestimmung des Merkaptans.

Versuch 3.

Eine Trennung von Merkaptan und Sulfinsäure durch Wasserdampfdestillation im Leuchtgasstrom lässt sich nicht durchführen, weil in der Wärme das Merkaptan mit der Sulfinsäure unter Polydisulfidbildung reagiert[2]). Überhaupt ist Erwärmen der Reduktionsflüssigkeit solange unzulässig, als diese beiden Körper zugleich vorhanden sind.

[1]) Ber. 9, 1595.

[2]) Vergl. R. Schiller und R. Otto, Ber. 9, 1588.

Einfluss von Stromdichte, Stromkonzentration etc.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in 1. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuch	Chlorid	Stromstärke	Strommenge	Katholyt	Sulfinsäurederivat
1	6,9	2,2 Amp.	1,6×theoret.	30 cm³ 4 n	2,9 gr = 49,2 %
4	6,9	2,2 „	0,9 „	40 cm³ 2 n	2,55 gr = 43,4 %
5	6,9	4,4 „	1,6 „	30 cm³ 6 n	2,6 gr = 44,2 %
6	6,9	3,6 „	1,9 „	30 cm³ 6 n	2,7 gr = 45,9 %
7	6,9	2,2 „	2,0 „	30 cm³ 4 n	3,0 gr = 51,0 %

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass Änderungen von Stromdichte, Säurekonzentration, Strommenge und Stromkonzentration keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbeute ausüben. Erwähnt sei, dass bei hoher Stromdichte (5) mehr direkt gebildetes Polydisulfid vorhanden ist.

IV. Elektrolytische Reduktion von m-Nitrobenzolsulfochlorid.

Versuch 1.

Versuchsanordnung: Wie früher; Tonzelle von 80 cm³ Inhalt.

Anode: Bleikühlschlange.

Kathode: Rotierender Bleikolben.

Kfl.: 5,5 gr m-Nitrobenzolsulfochlorid + 30 cm³ 6 n-alkoholische Schwefelsäure.

Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.

D_k: ca. 6,5 Amp. auf 100 cm².

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit	Amp.	Volt	Bemerkungen
Beginn: 9^{30}	2,1	6	keine H-Entwicklung
9^{32}	2,2	5,4	„ „
10^{00}	2,2	4,5	„ „
11^{00}	2,2	4,4	schwache H-Entwicklung; keine Merkaptanreaktion mit Pb-acetat
11^{30}	2,2	4,4	
2^{15}	2,2	4,4	stärkere H-Entwicklung; deutliche [Merkaptanreaktion
3^{15}	2,2	4,6	
Schluss: 3^{50}	2,2	4,6	ziemlich lebhafte H-Entwicklung

Durch gutes Kühlen der Anodenflüssigkeit konnte der Katholyt während der ganzen Elektrolyse auf Zimmertemperatur gehalten werden. Zur vollständigen Reduktion von 5,5 gr m-Nitrobenzolsulfochlorid sind 8,04 Amp.-Stdn. notwendig, aufgewendet wurden 13,9 Amp.-Stdn. = 1,7faches der theoretischen Strommenge.

Der Tonzellinhalt ist eine völlig klare, wasserhelle Flüssigkeit von auffallendem Champignongeruch (charakteristischer Geruch des m-Amidothiophenols). Eine Probe gibt mit Bleiacetat das gelbgefärbte Bleimerkaptid. Die Reduktionsflüssigkeit wird in ein Becherglas gegossen und bei Luftzutritt stehen gelassen. Es fällt nach und nach ein weisser, krystalliner Niederschlag aus, der als das schwefelsaure Salz des m-Diamidodiphenyldisulfids erkannt wurde. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 2,2 gr = 51 %.

Versuch 2.

Der Katholyt besteht aus 30 cm^3 8 n-alkoholischer Schwefelsäure; Stromstärke, Strommenge und Verlauf der Elektrolyse wie in 1. Die Reduktionsflüssigkeit ist diesmal nach Beendigung der Elektrolyse nicht klar, sondern infolge von ausgeschiedenem schwefelsaurem Disulfid weiss getrübt.

Erhalten wurden 3 gr = 69,7 % schwefelsaures Salz von m-Diamidodiphenyldisulfid.

Durch Erhöhung der Säurekonzentration von 6 n auf 8 n wird also eine wesentlich bessere Disulfidausbeute erzielt.

Versuch 3: Reduktion in grösserem Masstab.

Versuchsanordnung: Gleich wie früher; Tonzelle von 220 cm^3 Inhalt.

Anode: Bleikühlschlange.
Kathode: Rotierender Bleikolben.
Kfl.: 33 gr Nitrobenzolsulfochlorid + 150 cm^3 8 n-alkoholische Schwefelsäure.

Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.
D_k: 16 Amp. auf 40 cm^2 oder 40 Amp. auf 100 cm^2.
Stromstärke: 16 Amp.

Infolge der hohen Stromstärke erwärmt sich der Katholyt trotz guter Wasserkühlung. Durch Stehen an der Luft scheidet sich im Laufe einiger Tage 17 gr = 65,6% schwefelsaures Salz des Disulfids aus.

Aufgewendet wurde gerade die erforderliche Strommenge von rund 50 Amp.-Stdn.

V. Elektrolytische Reduktion von p-Anisolsulfochlorid.

Darstellung: Anisol wird mit grossem Überschuss an Schwefelsäure während 6—7 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und die p-Anisolsulfosäure in üblicher Weise über das Calciumsalz gereinigt. Zur Darstellung des p-Anisolsulfochlorids wird zum gut getrockneten Natriumsalz die gleiche Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid nach und nach zugegeben. Die Reaktion tritt ohne äussere Wärmezufuhr ein und ist sehr heftig. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man etwa eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad und giesst dann das Reaktionsgemisch auf Eis. Das nach einiger Zeit festgewordene Sulfochlorid wird fein zerrieben, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es löst sich gut in Äther, Xylol, Petroläther und äusserst leicht in Benzol. Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten der benzolischen Lösung in grossen, glänzenden, flachen Tafeln mit scharfen Kanten. Sm = 42°—43°.

Versuch 1.

Versuchsanordnung: Tonzelle von 80 cm^3 Inhalt; sonst gleich wie früher.
Anode: Bleikühlschlange.
Kathode: Rotierender Bleikolben.

Kfl.: 5,2 gr Sulfochlorid + 30 cm³ 4 n-alkoholische Schwefelsäure.
Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.
D_k: ca. 6,5 Amp. auf 100 cm².
Wasserkühlung; mittlere Temp. des Katholyten: 25° C.

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit		Amp.	Volt.	Bemerkungen
Beginn:	1^{50}	2,0	8	keine H-Entwicklung
	1^{52}	2,1	5,8	
	2^{00}	2,2	4,8	
	2^{15}	2,2	4,8	geringe H-Entwicklung
	3^{30}	2,2	4,1	Merkaptangeruch- u. Reaktion mit Pb-acetat
	4^{00}	2,2	4,1	ziemlich starke H-Entwicklung
Schluss:	4^{50}	2,2	4,1	„ „ „ und intensiver Geruch

Der Theorie nach sind zur Reduktion von 5,2 gr Sulfochlorid 4,02 Amp.-Stdn. nötig; durchgeleitet wurden 6,6 Amp.-Stdn., d. h. das 1,6fache der theoretischen Strommenge.

In der Tonzelle ist eine wasserhelle, leicht getrübte Flüssigkeit von intensivem, unangenehmem Merkaptangeruch. Mit Bleiacetat erhält man einen rotbraun gefärbten Niederschlag von $(CH_3 . O . C_6H_4 S)_2 Pb$.

Der Tonzellinhalt wird in ein Becherglas gebracht, die Zelle mit wenig Alkohol und Äther und zuletzt mit Wasser ausgespült und sodann mit Wasser auf ca. 300 cm³ verdünnt. Man setzt Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion zu und oxydiert durch Hindurchleiten von Luft das Merkaptan zum Disulfid; das sulfinsaure Ammonium erleidet dabei keine Veränderung. Nach beendeter Oxydation (sie dauert wenige Stunden) ist am Boden der nunmehr vollkommen klaren, farblosen Flüssigkeit ein gelbes Öl ausgeschieden, das aus unreinem Disulfid besteht. Es wird mit Äther ausgezogen; nachdem der Äther abdestilliert ist, erstarrt der Rückstand nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Diese wird mit Wasser fein zerrieben, abgesaugt und auf Ton-

teller getrocknet. Der so erhaltene Körper wiegt 0,9 gr, löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, krystallisiert aus Alkohol in schönen Nadeln von Sm 44°—45° und erweist sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen[1]) p,-p'-Dimethoxydiphenyldisulfid $(CH_3 . O . C_6H_4)_2S_2$. Die 0,9 gr entsprechen einer Ausbeute von 25,7%.

Disulfoxyd wurde nicht gebildet.

Zur Bestimmung der Sulfinsäure wird in der mit Äther ausgezogenen Flüssigkeit 1 gr Natriumnitrit gelöst. Beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure fällt ein weisser Niederschlag: p-Dimethoxydiphenylsulfonhydroxylamin von der Formel $(CH_3 . O . C_6H_3 . SO_2)_2N . OH$. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 2,1 gr = 44,7%. Der Körper ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, schwer in Benzol und Äther, sehr leicht in Alkohol. Er ist ziemlich empfindlich; besonders in unreinem Zustand tritt leicht Zersetzung ein und es entsteht dabei unter teilweiser Verkohlung und NO_2-Entwicklung eine in verdünnten Alkalien unlösliche Verbindung. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das Hydroxylaminderivat in sehr feinen weissen Nädelchen, die sich in verdünntem Alkali vollständig lösen und bei ca. 120° C unter heftiger Gasentwicklung zersetzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

$(CH_3 . O . C_6H_4)_2N . OH = 373,27.$

0,1720 gr Substanz gaben 0,2825 gr CO_2 u. 0,0686 gr H_2O.
0,1825 gr „ „ 0,2262 gr $BaSO_4$.
0,1836 gr „ „ 6,7 cm^3 N_2 bei 22° C, 742 mm und 50%iger KOH.

Berechnet:	Gefunden:
C: 45,01%	44,79%
H: 4,05%	4,46%
S: 17,18%	17,02%
N: 3,76%	4,12%

[1]) Gattermann, Ber. 32, 1148.

Eine quantitative Trennung von Merkaptan und Sulfinsäure durch Wasserdampfdestillation im indifferenten Gasstrom lässt sich auch hier nicht durchführen, weil in der Wärme ein Teil des Merkaptans mit Sulfinsäure unter Disulfidbildung reagiert.

Versuch 2.

Kfl.: 5,2 gr p-Anisolsulfochlorid + 30 cm^3 6 n-alkoholische Schwefelsäure. Alle andern Bedingungen wie in 1.

Resultat: 1,3 gr = 37,1 % Disulfid,
1,75 gr = 37,2 % Sulfinsäurederivat,

d. h. durch Erhöhung der Säurekonzentration des Katholyten wird die Ausbeute an Disulfid gesteigert.

VI. Elektrolytische Reduktion von p-Dimethylanilinsulfochlorid.

Anilid der p-Dimethylanilinsulfosäure.

Zu 20 gr gut getrocknetem (bei ca. 170°) und fein gepulvertem p-dimethylanilinsulfosaurem Natrium werden 20 gr Phosphorpentachlorid zugegeben. Durch Schütteln wird eine innige Mischung der Reagenzien erzielt; durch Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt unter Wärmeentwicklung die Reaktion. (Sind beide Körper sehr rein und vollständig trocken, so tritt die Reaktion nicht von selbst ein.) Zu ihrer Vervollständigung erhitzt man etwa eine halbe Stunde im siedenden Wasserbad. Man erhält so eine in der Hitze dünnflüssige, grüne, in der Kälte breiartige, gelbe Masse. Nach dem Erkalten lässt man sie vorsichtig tropfenweise zu 50 gr Anilin fliessen. Jeder einfallende Tropfen ruft eine äusserst heftige Reaktion hervor. Die Menge des Anilins ist so berechnet, dass sie sowohl zur Darstellung der Anilide der o-Phosphorsäure und Sulfosäure, als auch zur Bindung der frei werdenden Salzsäure hinreicht. Das Reaktionsprodukt stellt nach dem Erkalten eine gelbrote, kompakte

Masse dar. Zur Entfernung des salzsauren Anilins wird sie in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Pulver zerrieben (ist noch etwas freies Anilin vorhanden, so muss eine entsprechende Menge Salzsäure zugefügt werden), mit Wasser gründlich ausgewaschen und abgesaugt.

Nach dem Trocknen im Exsikkator liegt ein schwefelgelbes Pulver von 70 gr Gewicht vor. Es löst sich spielend leicht in Aceton, Eisessig und Alkohol; es gelingt aber auf keine Weise, eine Krystallisation zu erhalten.

Zur Trennung der beiden Anilide wird das Gemisch in der Kälte in verdünnte (normale) Natronlauge eingetragen und häufig durchgeschüttelt. Das Anilid der Sulfosäure geht in Lösung, während Orthophosphorsäureanilid in Alkalien unlöslich ist und auch sonst durch sie keine Veränderung erleidet. Man filtriert und säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei das Anilid der Dimethylanilinsulfosäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt wird. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsikkator 21 gr. Da aus 20 gr sulfosaurem Natriumsalz im Maximum 24 gr Anilid entstehen können, so entsprechen 21 gr einer Ausbeute von 87,5 %.

Das Anilid ist unlöslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform. Aus Alkohol erhält man ein weisses Krystallpulver vom Sm 176° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2.HN.C_6H_5 = 276{,}26.$

0,1798 gr Substanz gaben 0,3997 gr CO_2 u. 0,0918 gr H_2O.
0,1606 gr „ „ 0,1386 gr $BaSO_4$.
0,2041 gr „ „ 19,2 cm^3 N_2 bei 20° C, 715 mm und 50 %iger KOH.

Berechnet:	Gefunden:
C: 60,82 %	60,63 %
H: 5,835 %	5,71 %
N: 10,17 %	10,31 %
S: 11,60 %	11,85 %

Versuch 1.

Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung.

Versuchsanordnung: Wie bisher. Tonzelle von 80 cm^3 Inhalt.

Kathode: Rotierender Bleikolben.
Anode: Bleikühlschlange.
Afl.: 2 n-wässerige Schwefelsäure.
Kfl.: 11,1 gr feingepulvertes und bei 170° getrocknetes Natriumsalz der p-Dimethylanilinsulfosäure werden mit 10 gr PCl_5 gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Zum vollständig erkalteten Reaktionsgemisch wird eine Mischung von 30 cm^3 Alkohol und 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter fortwährendem Kühlen zugegeben, kräftig durchgeschüttelt und die trübe, gelbbraune Flüssigkeit sofort in der Tonzelle elektrolysiert.

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit	Amp.	Volt	Bemerkungen
Beginn: 10	4	über 10	kathodische H-Entwicklung
10^{10}	4	9	starke kathodische H-Entwicklung
10^{15}	3	7	Stromstärke vermindert wegen zu
10^{23}	2,2	6	starken Schäumens
1^{50}	2,2	5	
Schluss: 2^{30}	2,2	5	sehr starke H-Entwicklung

Die Tatsache, dass nach Zugabe der alkoholischen Schwefelsäure zum Sulfochloridgemisch Erwärmung eintritt, sobald nicht mehr gekühlt wird, zeigt an, dass das Sulfochlorid grosse Neigung hat, mit dem Alkohol zu reagieren. In dieser Reaktion ist denn auch der Grund dafür zu suchen, dass der Katholyt hauptsächlich während des ersten Teils der Elektrolyse sich stark erwärmt.

Nach Unterbrechung der Elektrolyse befindet sich in der Zelle eine weissgelbe trübe Flüssigkeit von deutlichem Merkaptangeruch. Eine Probe gibt mit Bleiacetatlösung rotgelbe Färbung. Man versetzt mit Wasser (300 cm^3), wobei die Trübung sich verstärkt, dann mit Ammoniak im Überschuss und oxydiert mit Luft.

Schon nach kurzer Zeit ist kein Merkaptan mehr nachweisbar (das Dimethyl-p-Aminothiophenol ist sehr leicht oxydierbar). Am Boden des Gefässes hat sich ein gelber, schmieriger Körper abgeschieden. Er wird abfiltriert und auf einem Tonteller abgepresst. Eine Probe löst sich leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff. Wird der Körper mit wenig Alkohol erwärmt, so geht in kurzer Zeit der grösste Teil in Lösung; zurück bleibt eine geringe Menge einer in Alkohol bedeutend schwerer löslichen Substanz. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine gelbe Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 85° zeigen und in ihren Eigenschaften und Analyse vollständig mit dem in der Literatur beschriebenen p-Dimethylanilinsulfosäureäthylester übereinstimmen.

Analyse: $(CH_3)_2 . N . C_6H_4 . SO_3 . C_2H_5 = 229{,}21$.

0,1800 gr Substanz gaben 0,3457 gr CO_2 u. 0,1062 gr H_2O.
0,2080 gr „ „ 0,2122 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C: 52,35 %	52,38 %
H: 6,594 %	6,60 %
S: 13,99 %	14,01 %

Zweifellos ist der in Alkohol schwerer lösliche Teil des Reduktionsproduktes das gewünschte Disulfid (Sm = 118°); seine Untersuchung war wegen der geringen Quantität unmöglich.

Versuch 2.

Reduktion in Essigesterlösung.

Versuchsanordnung etc. wie in 1.

Der Katholyt wird auf gleiche Weise wie im vorigen Versuch hergestellt, nur mit dem Unterschied, dass die alkoholische Schwefelsäure durch ein Gemisch von 30 cm^3 alkoholfreiem Essigester und 3 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure ersetzt wird. Selbstverständlich ist darauf zu achten, dass beim Mischen von Ester und Schwefelsäure keine Erwärmung eintritt.

Verlauf der Elektrolyse.

Zeit	Amp.	Volt	Temp.	Bemerkungen
Beginn: 10^{35}	1,85	über 10	—	schwache H-Entwicklung
11^{10}	1,85	„	40°	
11^{35}	1,9	„	32°	stärk. H-Entwicklung, infolge
12	1,9	„	32°	Eiskühlung sinkt die Temp.
1^{30}	2 0	6,5	25°	starke H-Entwicklung, Eiskühlung nicht mehr notwendig
2^{10}	2,1	5,6	20°	
3^{10}	2,1	5	20°	mit Pb-acetat Gelbfärbung
Schluss: 4^{35}	2,1	5	20°	sehr starke H-Entwicklung

Die Sulfochloridmenge, welche 11,1 gr Natriumsalz entspricht, erfordert zur vollständigen Reduktion 8 Amp.-Stdn.; aufgewendet wurden ca. 12 Amp.-Stdn., also das anderthalbfache der theoretischen Strommenge.

Auffallend ist vor allem die lang andauernde hohe Zellenspannung und die damit im Zusammenhang stehende hohe Temperatur des Katholyten. Durch fortwährende Eiskühlung des Anolyten gelingt es zwar, die Temperatur auf 32° C herunter zu drücken; doch ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, dass trotzdem eine Verseifung des Essigesters nicht ganz vermieden werden kann und dass also Alkohol entsteht, der mit dem Sulfochlorid unter Esterbildung reagiert.

Die Gegenwart des Merkaptans gibt sich sowohl durch den Geruch, als auch durch die Bleireaktion zu erkennen. Der Katholyt ist eine trübe Flüssigkeit mit geringen Mengen eines weissen, anscheinend festen Körpers. Er wird mit Wasser und Ammoniak versetzt und mit Luft oxydiert.

Nach beendeter Oxydation findet man eine gelbgrüne, schmierige Masse ausgeschieden, die nach dem Trocknen auf dem Tonteller 2 gr wiegt und aus einem Gemisch verschiedener Produkte besteht, von denen nur zwei, nämlich Sulfonsäureester und Disulfid isoliert und identifiziert werden konnten.

Man behandelt die Masse mit verdünnter Salzsäure — das Disulfid geht dabei in Lösung — und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Natronlauge. Es fällt dabei ein flokkiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein Gewicht von 1,3 gr besitzt. Durch oftmaliges Krystallisieren aus Alkohol erhält man das p-Dithiodimethylanilin $[(CH_3)_2 N . C_6H_4]_2 S_2$ in Form von kleinen, gelben, glänzenden Nadeln von Sm 118°. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heissem Benzol, Alkohol und Petroläther.

Analyse: $[(CH_3)_2 . N . C_6H_4]_2 . S_2 = 304{,}35.$

0,1719 gr Substanz gaben 0,2645 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S: 21,07%	21,13%

Potentialmessungen zwischen platinierten Platinelektroden und den Lösungen von p-Toluolsulfochlorid und p-Toluolsulfinsäure.

Diese Messungen wurden durchgeführt, um die Frage zu zu entscheiden, ob sich bei der elektrolytischen Reduktion der Sulfochloride die Zwischenstufe Sulfinsäure festhalten lässt, oder mit anderen Worten, um festzustellen, welche der beiden Substanzen Sulfochlorid und Sulfinsäure das stärkere Oxydationsmittel ist.

Ein Spiegelgalvanometer von Uppenborn wurde durch Vorschalten eines sehr grossen Ballastwiderstandes (Graphitstrich auf mattierter Glasplatte) in ein empfindliches Voltmeter verwandelt. Die Beobachtung der Ablenkung der Magnetnadel geschah mittels Fernrohr und Skala. Da die zu messenden E. M. Ke. 1 Volt nie überstiegen, wurde das Instrument so eingestellt, dass der mit ca. 1 Volt erzielte Ausschlag bis fast ans Ende der Skala ging. Die Aichung des Voltmeters wurde mit einem Normal-Westonelement vorgenommen; Galvanometer, Ballastwiderstand und Normalelement waren dabei hintereinander geschaltet.

Durch Kombination der Elektrode: platiniertes Platin in Sulfochlorid- resp. Sulfinsäurelösung mit einer Vergleichselektrode wurde eine Kette erhalten, deren E. M. K. nach der „Methode von Fechner durch Vergleichung“ [1]) gemessen wurde. Als Vergleichselektrode diente eine Normal-Kalomelelektrode in Normalchlorkaliumlösung nach Ostwald, deren E. M. K. zu —0,560 Volt angenommen wurde.

Die Versuchsanordnung gestattete, nach jeder Messung eine Aichung der Skala vorzunehmen. Zur Messung wurde der Strom immer nur für kurze Zeit geschlossen. Die platinierte Platinelektrode wurde vor jeder neuen Messung zur Reinigung mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und ausgeglüht. Zur Kontrolle von eventuellen Veränderungen wurde sie von Zeit zu Zeit mit einer zweiten, genau gleichen Elektrode verglichen, indem ihre Potentiale in verdünnter Schwefelsäure gemessen wurden. Manchmal waren geringe Unterschiede vorhanden, die aber durch öfteres Wiederholen des oben angegebenen Reinigungsverfahrens wieder zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Die Berechnung der Einzelpotentiale aus der gemessenen E. M. K. geschah nach Lorenz [2]) auf Grund folgender Überlegungen:

Im Normal-Westonelement geht der (positive) Strom im Element vom Cadmium zum Quecksilber; nach der Be-

[1]) R. Lorenz, Elektrochem. Praktikum, Pg. 147

[2]) loc. cit Pg. 167 u. f.

zeichnungsweise von Lorenz ist also Cd Anode. In allen von mir gemessenen Combinationen ging der (positive) Strom im Element von Hg zum Pt, sodass also Hg als Anode zu betrachten ist.

Die gemessene E. M. K. der Kette

$$\underset{\pi_A}{Hg\ /\ HgCl\ /\ KCl\ /\ H_2SO_4} \ /\ \text{Sulfinsäure}\ /\ \underset{\pi_K}{Pt}$$

betrug beispielsweise 0,37 Volt.

Nach der Formel

$$\pi_A - \pi_K = + E$$

ist also $(-0{,}56) - \pi_K = 0{,}37$ Volt

$$\pi_K = -0{,}37 - 0{,}560$$

oder $\pi_K = -0{,}77$ Volt.

I. Potentiale alkoholisch-wässeriger Lösungen.

Sulfinsäure. Sulfochlorid.

½ Gramm Molekül in 1 l Flüssigkeit bestehend aus 3 T Alkohol u. 2 T Wasser. ½ Gramm Molekül in 1 l Alkohol

Mit Wasser jeweilen auf das doppelte Volumen verdünnt.

Normalität der Lösung	Potential Sulfinsäure	Sulfochlorid
1) $\frac{n}{2}$	— 0,65 Volt	— 0,57 Volt
2) $\frac{n}{4}$	— 0,72 „	— 0,59 „
3) $\frac{n}{8}$	— 0,75 „	— 0,60 „
4) $\frac{n}{16}$	— 0,73 „	— 0,59 „
5) $\frac{n}{32}$	— 0,69 „	— 0,58 „
6) $\frac{n}{64}$	— 0,66 „	
7) $\frac{n}{128}$	— 0,63 „	

II. **Potentiale alkoholisch-schwefelsaurer Lösungen.**

		+ 1 gr Sulfinsäure (alles ist gelöst)	+ 1,2 gr Sulfochlorid (fast alles ist gelöst)
25 cm³ Alkohol	+ 5 cm³ conz. H_2SO_4	— 0,80 Volt	— 0,77 Volt
	+ 6 „ „ „	— 0,80 „	— 0,77 „

Aus diesen Messungen geht hervor, dass Sulfinsäure sowohl in alkoholisch-wässeriger, als auch in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung ein stärkeres Oxydationsmittel ist als das Sulfochlorid. Bei der elektrolytischen Reduktion der Sulfochloride lässt sich also die Zwischenstufe Sulfinsäure nicht festhalten.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Sulfochloride:
   - *a*) β-Naphtalinsulfochlorid
   - *b*) α-Naphtalinsulfochlorid
   - *c*) m-Benzoldisulfochlorid
   - *d*) p-Anisolsulfochlorid
   - *e*) m-Nitrobenzolsulfochlorid
   - *f*) p-Dimethylanilinsulfochlorid

lassen sich in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden zum Merkaptan reduzieren, wobei als Zwischenstufe der Reduktion Sulfinsäure auftritt. Es darf hieraus der Schluss gezogen werden, dass diese Reduktionsmethode allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist.

2. Das primäre Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf β-Naphtalinsulfinsäure, α-Naphtalinsulfinsäure, m-Benzoldisulfinsäure, p-Anisolsulfinsäure ist ein Di-arylsulfonhydroxylamin von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} R.SO_2 \\ R.SO_2 \end{matrix} \rangle N.OH$$

3. Die elektrolytische Reduktion von β-Naphtalinsulfochlorid verläuft am besten an Blei- und Kupfer-Kathoden, weniger gut an Nickel-, Silber- und Platin-Kathoden; am wenigsten geeignet sind Zink und Eisen, weil sich diese Metalle in sauren Katholyten auflösen. Im grossen und ganzen ist das Kathodenmaterial von geringem Einfluss auf den Reduktionsverlauf.

4. Die Reduktion der Sulfochloride wird im allgemeinen begünstigt durch hohe Stromdichte, grosse Stromstärke, grosse Stromkonzentration und grosse Konzentration der zu reduzierenden Substanz.

5. Durch Innehalten niederer Temperatur werden Nebenreaktionen fast gänzlich vermieden.

6. p-Toluolsulfinsäure besitzt ein höheres Oxydationspotential als das Sulfochlorid, wird also leichter reduziert.

Die Zwischenstufe Sulfinsäure lässt sich somit bei der elektrolytischen Reduktion nicht festhalten.

In der vorliegenden Arbeit sind folgende neue Substanzen beschrieben:

1. β-Dinaphtylsulfonhydroxylamin:

$$\left.\begin{matrix}\beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_2 \\ \beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_2\end{matrix}\right\rangle N \cdot OH$$

2. α-Dinaphtylsulfonhydroxylamin:

$$\left.\begin{matrix}\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_2 \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot SO_2\end{matrix}\right\rangle N \cdot OH$$

3. m-Phenylendisulfonhydroxylamin:

$$\{C_6H_4 \cdot (SO_2)_2 \cdot N \cdot OH\}_2$$

4. p-Dimethoxydiphenylsulfonhydroxylamin:

$$\left.\begin{matrix}CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2\end{matrix}\right\rangle N \cdot OH$$

5. p-Dimethylanilinsulfosäureanilid:

$$(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Vita.

Ich, Walter Tamm von Basel, wurde am 12. Juli 1884 in Basel geboren, als Sohn des verstorbenen Heinrich Tamm, Architekt, und dessen verst. Ehefrau Marie geb. Stern. Von meinem siebenten Jahre an besuchte ich die Schulen meiner Vaterstadt: die untere und die obere Realschule. Nach bestandener Maturitätsprüfung bezog ich im Herbst 1902 die hiesige Universität, an der ich bis Sommersemester 1909 immatrikuliert war.

Im Sommersemester 1905 bestand ich die Prüfung für Kandidaten des Lehramtes der mittleren Schulstufe und widmete mich dann ausschliesslich dem Studium der Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren: F. Fichter, R. Flatt, M. Grossmann, Hagenbach-Bischoff, Fr. Heman, H. Kinkelin, H. Kreis, R. Nietzki, H. Preiswerk, A. Riggenbach, H. Rupe, C. Schmidt, O. Spiess, H. Veillon.

Allen diesen verehrten Lehrern meinen besten Dank.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Fr. Fichter im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Fr. Fichter, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für seine bewährten Ratschläge und für das Interesse, mit dem er meine Arbeit verfolgte.